THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Génie des Procédés

École doctorale GAIA – APAB - Agroressources, Procédés, Aliments, Bioproduits

Unité de recherche BioWooEB – Biomasse, Bois, Énergie, Bioproduits (CIRAD - UR 114)

Épuration d'un gaz de synthèse à travers un lit fixe de charbon

Présentée par Valentin HUCHON

Le 30 novembre 2021

Sous la direction de Laurent VAN DE STEENE

Devant le jury composé de :

Jérôme BELLETTRE, Professeur des universités, Université de Nantes	Président du jury
Khashayar SALEH, Professeur des universités, Université de Technologie de Compiègne	Membre du jury
Laurence LECOQ, Professeur, IMT Atlantique	Membre du jury
Claire COURSON, Maitre de conférences HDR, Université de Strasbourg	Rapporteur
Anthony DUFOUR, Chargé de recherche HDR, LRGP Nancy	Rapporteur
Laurent VAN DE STEENE, Cadre scientifique des EPIC HDR, CIRAD	Directeur de thèse
Érik MOUILLÉ, Ingénieur, NAODEN	Membre invité
Jean-Michel COMMANDRÉ, Cadre scientifique des EPIC, CIRAD	Membre invité

UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Remerciements

Je n'ai bien sûr pas été seul pour réaliser ces travaux. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans l'implication et le soutien des personnes que je tiens à remercier ici.

Tout ce projet n'aurait pas vu le jour sans toi Érik, je reste impressionné par toutes les nouvelles idées que tu ne cesses d'avoir. Merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien ces travaux qui furent très enrichissants. Je remercie également NAODEN d'avoir soutenu aussi bien techniquement que financièrement la réalisation de ce projet.

Cette thèse expérimentale n'aurait pas été si riche en analyses et résultats sans vous les « 4 fantastiques » de la plateforme et des labos Charline, Jérémy, Laurent M. et Éric. Merci à toi Charline pour ta disponibilité à chaque prélèvement et ta rigueur (sauf une fois… ;)). Avec toi Éric il n'y a jamais de problème, que des solutions.
Vos compétences, votre disponibilité et surtout votre bonne humeur ont largement contribué à faire de cette thèse une expérience des plus agréable.

Un très grand merci à Laurent, Jean-Michel et François. Merci énormément François pour ta disponibilité à toute heure pour chaque essai et toutes ces discussions enrichissantes au pied du « gek ». Jean-Michel je te remercie pour tes remarques toujours très pertinentes et ta bienveillance. Laurent merci pour avoir accepté de diriger ma thèse. Très vite tu m'as fait confiance en me laissant en totale autonomie, ce qui fût peut-être désarmant au début mais qui fût très efficace et qui m'a été plus que bénéfique. Je n'oublierai pas ton investissement dans la lecture et relecture de ce manuscrit.
J'espère que nous continuerons de travailler ensemble à l'avenir.

Je souhaite également remercier Claire Courson et Anthony Dufour d'avoir accepté d'endosser le rôle de rapporteur. Je remercie Jérôme Bellettre pour avoir accepté de présider le jury. Merci également à Khashayar Saleh et Laurence Lecoq d'avoir participé à ce jury. Vos remarques, vos questions et les discussions très intéressantes au cours de la soutenance ont su améliorer le contenu de cette thèse.

Je tiens à remercier toute l'équipe BioWooEB de m'avoir accueilli et si bien intégré il y a 3 ans. Merci à tous les collègues pour les discussions et leurs avis qui m'ont permis d'avancer durant ces 3 années.

Je tiens également à remercier tous les doctorants, post-doctorants et stagiaires rencontrés au Cirad : Gwendal, Luis, Maria, Hyunh, Adrien, Luke, Sébastien, Tom, Florence, Jokhanan, Sophie, Lucie, Anastasia, Adélaide, Men, Karl, Vincent, Roxane, Anna, Florian, Estelle, Wadii, Kelly. Merci à ceux que j'aurais également pu oublier de citer.
Merci plus particulièrement aux stagiaires qui ont participé à ces travaux : Tidiane, Joseph et Hélène.

Ces trois années à Montpellier ont également fait naitre des amitiés qui j'espère dureront longtemps. Je n'oublierai jamais tous ces moments passés à la coloc d'abord avec Chris et Tom puis avec Cacus. « Les bibous », vous avez largement contribué à apaiser cette dernière année qui fût par moment difficile... Ce fût toujours réconfortant de savoir que j'allais passer une bonne soirée en votre compagnie après des journées de manips ratées. Tom, la thèse n'est pas seulement une expérience professionnelle mais surtout humaine. Ces 3 années réussies seront pour toujours liées à ta rencontre, ces 2 années de colocation avec toi et ces nombreux délires et bon moments passés ensemble. Merci Cacus pour ta bonne humeur et nos délires au quotidien et aussi ta présence la dernière semaine de rédaction. Nous formions vraiment une bonne équipe tous les 4 avec Lulu, ces nombreuses sorties rando, plages et bars…
Merci également aux nombreuses autres amitiés démarrées durant ces 3 années, entres autres Paul, Allya, Florine, Tristan, Paola, …

Merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu et poussé dans mes choix et mes études.

Enfin, merci à toi Hélène, pour ta présence et ton soutien lors de ces derniers mois de thèse. La fin de thèse a été beaucoup plus calme et sereine grâce à toi.

Table des matières

Remerciements *3*

Table des matières *5*

Résumé *9*

Abstract *10*

Introduction générale *12*

Chapitre 1. Contexte et enjeux *15*

1.1. Contexte climatique et énergétique **15**

1.2. Potentiel de la biomasse et de la gazéification **16**

1.3. La valorisation énergétique de la biomasse **19**

1.3.1. La biomasse 19

1.3.2. Les filières biochimiques et physicochimiques 20

1.3.3. Les filières thermochimiques 21

1.4. Gazéification : contexte et problématique **24**

1.4.1. Principes / mécanismes de la gazéification 24

1.4.2. Intérêts de la gazéification 28

1.4.3. Les différentes technologies de gazéification 29

1.4.4. Voies de valorisation du gaz de synthèse 31

1.5. Problématique des goudrons **35**

1.5.1. Définitions et classifications des goudrons 35

1.5.2. Teneur et composition des goudrons 38

1.5.3. Élimination des goudrons 39

1.6. Contexte et enjeux industriels **46**

1.6.1. Contexte industriel 46

1.6.2. Enjeux industriels 47

Chapitre 2. Craquage des goudrons de gazéification : étude bibliographique *49*

2.1. Craquage / Reformage thermique **49**

2.1.1. Principe et mécanismes 49

2.1.2. État de l'art 50

2.2. Craquage catalytique sur lit de charbon **59**

2.2.1. Principe et mécanismes 59

2.2.2. État de l'art 67

2.3. Problématiques et objectifs scientifiques 77

Chapitre 3. Matériel et méthodologie 79

3.1. Réacteur de conversion des goudrons 80

3.1.1. Cahier des charges 80

3.1.2. Description 81

3.1.3. Contrôle des conditions opératoires 82

3.2. Unité de gazéification : générateur de gaz de synthèse 89

3.2.1. Description 89

3.2.2. Choix des conditions opératoires de gazéification 90

3.3. Production de charbon 91

3.3.1. Le four de carbonisation 91

3.3.2. Procédure expérimentale de production de charbon 92

3.4. Méthodes d'analyse / Caractérisation des produits 93

3.4.1. Gaz de synthèse et goudrons 93

3.4.2. Caractérisation du charbon 99

3.5. Procédure expérimentale 102

3.5.1. Expérience de référence 102

3.5.2. Expérience avec un lit de matériaux inertes 103

3.5.3. Expérience avec un gaz modèle 104

3.6. Précautions expérimentales et répétabilité 104

3.6.1. Variabilité de la qualité du gaz de synthèse 104

3.6.2. Répétabilité 105

Chapitre 4. Conversion du gaz de synthèse sur lit fixe de charbon 107

4.1. Grandeurs d'intérêt d'évaluation des données expérimentales 108

4.2. Conversion du gaz de synthèse et des goudrons 110

4.2.1. Composition du gaz de synthèse et des goudrons 111

4.2.2. Bilan massique et taux de variation sur lit de charbon 114

4.2.3. Efficacité du charbon pour la conversion des goudrons 116

4.3. Bilan molaire et hypothèses sur les réactions mises en jeu 120

4.3.1. Premières observations 120

4.3.2. Rôle du charbon sur la conversion du gaz de synthèse modèle 123

4.3.3. Rôle des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse sur lit d'inertes 126

4.3.4. Rôle des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse sur lit de charbon 128

4.4. Conclusion du rôle du lit de charbon 130

Chapitre 5. Influence des conditions opératoires sur la conversion du gaz de synthèse 133

5.1. Influence de l'ajout d'air 133

5.1.1. Conversion et composition des goudrons 133

5.1.2. Conversion et composition des gaz permanents 136

5.2. Influence de l'ajout de vapeur d'eau 139

5.2.1. Conversion et composition des goudrons 139

5.2.2. Conversion et composition des gaz permanents 141

5.3. Influence du temps de séjour 148

5.3.1. Conversion et composition des goudrons 148

5.3.2. Conversion et composition des gaz permanents et de l'eau 152

5.4. Influence de la température de craquage 154

5.4.1. Conversion et composition des goudrons 154

5.4.2. Conversion des gaz permanents et de l'eau 158

5.5. Influence de la teneur en goudrons sortie gazéifieur 164

5.6. Conclusions et perspectives industrielles 166

Conclusions et perspectives 171

Annexe A. How electrical engine power load and feedstock moisture content affect the performance of a fixed bed gasification genset 173

A.1. Abstract 173

A.2. Introduction 173

A.3. Material and method 175

A.3.1. Wood chips 175

A.3.2. Gasification system 175

A.3.3. Experimental procedure 177

A.4. Results and discussion 183

A.4.1. Fine characterisation of the gasification genset 183

A.4.2. Effect of electrical power 187

A.4.3. Effect of the moisture content of the feedstock 189

A.5. Conclusion **193**

A.6. Acknowledgment **193**

A.7. Supplementary materials **194**

Annexe B. Simulation numérique du profil thermique en milieu homogène ***195***

Annexe C. Répétabilité de la mesure des teneurs en eau ***196***

Annexe D. Comparaison des essais dans les conditions de référence (800°C ; 2s)197

D.1. Conditions opératoires initiales et composition du gaz de synthèse **197**

D.2. Répétabilité des taux de variation **198**

Annexe E. Influence du temps de séjour ***201***

Références bibliographiques ***202***

Liste des figures ***213***

Liste des tableaux ***218***

Résumé

Les procédés de gazéification permettent la valorisation énergétique de biomasses solides par leur transformation en un gaz de synthèse riche en H_2 et CO, valorisable pour la production d'énergie. Le gaz de synthèse contient également de nombreux polluants et son épuration reste un des freins majeurs au développement industriel de cette technologie. Parmi ces polluants, les goudrons sont des composés organiques qui condensent à partir de 350°C et encrassent les équipements en aval du gazéifieur. Leur condensation impacte la fiabilité de ces procédés du fait d'une maintenance récurrente et de la réduction de la durée de vie de certains équipements. L'utilisation du charbon pour l'épuration du gaz de synthèse a très été étudiée sur des molécules modèles à l'échelle laboratoire, mais beaucoup moins sur des goudrons réels provenant directement d'un gazéifieur. Cette thèse vise l'étude de la conversion des goudrons et du gaz de synthèse à travers un lit de charbon.

D'un point de vue méthodologique, une étude expérimentale a été menée en s'appuyant sur un réacteur original de conversion des goudrons développé et mis au point dans le cadre de cette thèse. Ce réacteur catalytique a été couplé à un réacteur commercial de gazéification de technologie à lit fixe co-courant.

Dans les conditions opératoires de référence pour la conversion des goudrons (800°C ; 2s), et pour une teneur en goudrons de l'ordre de 9 g/Nm^3, le taux de variation est de -51%. La part du craquage thermique sur cette conversion est de -11%.

Des essais ont également été menés pour étudier l'influence des teneurs en air et en eau, du temps de séjour, et de la température sur la conversion des goudrons et du gaz de synthèse. Une augmentation de ces paramètres favorise la conversion des goudrons à l'exception de la teneur en eau. Une teneur en vapeur d'eau de 19% diminue le taux de variation des goudrons à -40%, contre -50% pour une teneur en eau de 12%. L'ajout de 11,2% d'air dans le gaz de synthèse permet d'augmenter le taux de variation des goudrons à -70% contre- 40% sans air à 800°C et 2s. Dans ce cas, le PCI du gaz de synthèse diminue de 12,6% malgré un taux de production de H_2 de 32% à travers le lit de charbon. Pour une faible teneur en goudrons de 5,7 g/Nm^3 et un temps de séjour de 1,82s à 800°C, un gaz de synthèse composé majoritairement en goudrons de benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes (BTEX) est obtenu. Dans ces conditions, la teneur en goudrons (hors BTEX) de 151 mg/Nm^3 et la température de condensation des goudrons de 40°C après craquage permettent d'envisager un couplage direct avec un moteur. Pour des temps de séjour inférieurs à 0,6s à 800°C, des composés HAP sont formés malgré un taux de variation des goudrons de -41%, se traduisant par une augmentation de la température de condensation des goudrons après passage à travers le lit de charbon.

Et enfin, un jeu de paramètres opératoires permettant l'élimination de l'ensemble des goudrons problématiques a été proposé et testé en vue d'un passage à l'échelle industrielle.

Mots clés : Gazéification ; Gaz de synthèse ; Goudrons ; Charbon ; Lit fixe ; Épuration

Abstract

Gasification processes allow the energy recovery of solid biomasses by their transformation in a synthesis gas with high content in H_2 and CO, which can be used for energy production. Syngas also contains many pollutants, and the gas cleaning is one of the major bottlenecks to the industrial development of this technology. Among these pollutants, tars are organic compounds that condense below 350°C and clog the equipment downstream of the gasifier. Their condensation impacts the reliability of these processes due to recurrent maintenance and the reduction of the lifespan of some equipment. The use of char for syngas cleaning has been extensively studied on laboratory scale model molecules, but far less on real tars coming directly from a gasifier. This work aims at studying the conversion of tars and syngas over a char bed.
An experimental study was performed based on an original tar conversion reactor developed and designed in the framework of this thesis. This catalytic reactor was coupled to a commercial gasification unit.

In the reference operating conditions for tar conversion (800°C; 2s), and for a tar content of the order of 9 g/Nm^3, tars conversion rate is -51%. Part of thermal cracking in tars conversion is 11%. Tests were also performed to investigate the influence of air and water content, residence time and temperature on tars and syngas conversion. Tars conversion is improved by increasing theses parameters, except steam content : a water content of 19% decreases the conversion rate of tars to -40%, compared to -50% for a water content of 12%. The addition of 11.2% air to the syngas increases tars conversion rate to -70% compared to -40% without air at 800°C and 2s. In this case, syngas LHV decreases by 12.6% despite a H_2 production increases by 32% over the char bed. For a low tar content of 5.7 g/Nm3 and a residence time of 1.82 s at 800°C, a syngas composed mainly of tars such as benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes (BTEX) is obtained. Under these conditions, the tar content (excluding BTEX) of 151 mg/Nm^3 and the tar dew point of 40°C after cracking make it possible to envisage direct coupling with an engine. For residence times of less than 0.6 s at 800°C, PAH compounds are formed despite a tars conversion rate of -41%, resulting in an increase in the tar dew point over the char bed. Finally, a set of operating parameters allowing the elimination of all problematic tars was proposed and tested in readiness for an industrial scale-up.

Keywords : Gasification ; Syngas ; Tars ; Char ; Fixed – bed ; Syngas cleaning

Introduction générale

Les émissions de gaz à effet de serre se sont fortement accentuées ces dernières années avec 1000 milliards de tonnes de CO_2 émises depuis 1990 soit 40% des émissions mondiales depuis le début de l'ère industrielle vers 1750. Sans aucune action rapide, forte et durable de réduction de gaz à effet de serre, les pires scénarios prévoient une augmentation de la température à la surface de la terre de 5 à 8,5°C d'ici à la fin du siècle [1]. Il est déjà acté que ces émissions provoqueront à minima un réchauffement de +1,5°C d'ici à 2040 [1]. Pour rester en-dessous de ce seuil de 1,5°C, la société mondiale doit atteindre la neutralité carbone le plus rapidement possible. La production de gaz à effet de serre résulte à 70% de notre consommation d'énergie fossile [2]. Sur le plan énergétique, la neutralité carbone passera à la fois par une diminution de la consommation d'énergies, notamment de la consommation des énergies fossiles les plus émettrices en gaz à effet de serre, et par une décarbonation du mix énergétique mondial. Pour atteindre la neutralité carbone d'ici à 2050, la France a notamment annoncé une division par 2 de sa consommation d'énergie ainsi que la décarbonation de son mix énergétique [2].

La filière biomasse, pour des usages énergétiques, est une alternative prometteuse par de nombreux aspects. La ressource en biomasse est très diversifiée : elle peut notamment provenir de l'agriculture (résidus agricoles, effluents d'élevages, cultures énergétiques), d'entretien des forêts, de sous-produits de l'industrie du bois et agroalimentaire. De ce fait, les gisements de biomasse sont disponibles de manière homogène sur la planète. Dans le cas d'une gestion optimale et sensée, la biomasse est une source de production d'énergie renouvelable. De plus, contrairement à d'autres sources, comme le solaire ou l'éolien, la biomasse permet une production d'énergie non intermittente.

La biomasse dite lignocellulosique peut être valorisée à travers trois principaux procédés thermochimiques : la combustion, la pyrolyse et la gazéification. La gazéification est un procédé qui consiste en la conversion de la biomasse solide en un gaz de synthèse riche en CO et H_2. Elle possède plusieurs avantages comparée aux autres procédés, dont notamment la production d'électricité et de chaleur à petites échelles avec de meilleurs rendements. Ainsi, des centrales de petites puissances peuvent être installées en milieux isolés et décentralisés. Le gaz de synthèse peut également être valorisé pour d'autres usages énergétiques tels que la production de biocarburants gazeux (biométhane, H_2) ou liquides.

Le déploiement de la gazéification nécessite néanmoins de lever encore certains verrous technologiques, et en particulier :

- La fiabilisation du procédé de manière à assurer un fonctionnement continu sur la durée et à optimiser les performances énergétiques et environnementales ;
- L'élargissement de la gamme de biomasse.

Naoden développe des centrales de production d'énergie par gazéification de biomasses et de déchets, de l'ordre de quelques centaines de kW de puissance installée. Parmi les polluants présents dans le gaz de synthèse, les goudrons sont des composés organiques qui condensent à partir de 350°C et encrassent les équipements en aval du gazéifieur. Leur condensation impacte la fiabilité de ces procédés par des étapes de maintenance récurrentes voire par la réduction de la durée de vie de certains équipements. Par ailleurs, la gazéification génère un résidu solide, le char, qui encore riche en carbone, n'est pas valorisé. Industriellement, le principal enjeu pour des centrales de petite puissance est d'améliorer la qualité du gaz de synthèse avec des systèmes d'épuration simples, robustes et à bas-prix tout en maintenant des rendements acceptables. Ainsi, Naoden s'est rapproché de l'unité de recherche BioWooEB du CIRAD (Centre de coopération International en Recherche Agronomique pour le Développement) pour le développement d'une solution d'épuration du gaz de synthèse en utilisant le charbon, le résidu solide du procédé de gazéification. Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une convention Cifre de l'ANRT.

L'utilisation du charbon pour l'épuration du gaz de synthèse a beaucoup été étudiée sur des molécules modèles à l'échelle laboratoire, mais très peu sur des goudrons réels provenant directement d'un gazéifieur. Ainsi, cette étude porte sur l'épuration d'un gaz de synthèse à travers un lit fixe de charbon. Ce milieu poreux réactif est le siège de nombreux phénomènes complexes et couplés entre le gaz de synthèse, les goudrons et le charbon.
Dans ce contexte, l'objectif scientifique de cette thèse est de comprendre et de quantifier le rôle de ces phénomènes mis en jeu en phases homogène et hétérogène. Plus spécifiquement, l'objectif de cette thèse est, d'une part, de mesurer l'impact du lit de charbon sur la conversion des goudrons et sur la composition du gaz de synthèse ; et, d'autre part, de mesurer l'influence des conditions opératoires (température, temps de séjour et atmosphère) sur ce système d'épuration.
L'objectif industriel est quant à lui de définir des conditions opératoires optimales pour la mise en œuvre de ce système d'épuration.

La méthodologie retenue dans ce travail est basée sur une approche expérimentale et s'appuie sur la conception et la mise en place d'un réacteur original de conversion des goudrons. Le couplage de ce réacteur avec un gazéifieur commercial (60kW installée) a permis l'étude de la conversion d'un gaz de synthèse réel intégrant toute la complexité liée à la présence et à la composition des goudrons. Un échantillonnage simultané du gaz de synthèse en amont et en aval du réacteur de conversion a été nécessaire pour appréhender au mieux la conversion de ce gaz de synthèse et s'affranchir des fluctuations de composition imposées par le gazéifieur.

Ce manuscrit relate la méthodologie suivie pour atteindre les objectifs cités ci-dessus, puis présente les principaux résultats obtenus lors de ces 3 années de thèse.

Le Chapitre 1 reprend le contexte général et les principales thématiques abordées dans cette étude. Il fournit une description détaillée de la gazéification, des voies de valorisation du gaz de synthèse et définit les goudrons et leur problématique. Le choix du charbon comme catalyseur pour l'élimination des goudrons est également décrit.

Le Chapitre 2 consiste en une revue bibliographique du craquage thermique et catalytique des goudrons sur lit de charbon. Après une définition de ces termes et une description des principes et mécanismes physico-chimiques mis en jeu, un état de l'art des études réalisées à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote est dressé.

Le Chapitre 3 détaille la méthodologie mise en place pour répondre à ces objectifs. L'ensemble du dispositif expérimental (réacteur de conversion des goudrons, unité de gazéification, production du charbon), les méthodes d'analyses et de caractérisations des produits (gaz de synthèse, goudrons, charbon) ainsi que la procédure expérimentale sont décrits.

Le Chapitre 4 présente la conversion du gaz de synthèse et des goudrons pour une température de 800°C et un temps de séjour de 2s. Dans un premier temps, les performances de conversion du charbon sont présentées et comparées à celle d'un matériau inerte. Les bilans matière et les réactions mises en jeu sont ensuite discutés et interprétés dans différentes configurations.

Le Chapitre 5 est dédié à l'influence de la température, du temps de séjour, et de la teneur en air et en eau sur la conversion du gaz de synthèse. Enfin, sur la base de cette étude, un jeu de conditions opératoires en vue d'une mise en application industrielle a été sélectionné et testé.

Chapitre 1. Contexte et enjeux

1.1. Contexte climatique et énergétique

Le dernier rapport du GIEC (Groupe d'experts Intergourvernemental sur l'Evolution du Climat) sorti en Août 2021 est la plus grande mise à jour de l'état des connaissances scientifiques et de la compréhension physique sur le climat [1]. A travers ce rapport il est acté que le réchauffement climatique depuis l'ère pré industrielle est à 100% due aux activités humaines. Les 10 dernières années ont été en moyenne 1,1°C plus chaudes comparées aux années 1850-1900. Les scientifiques du GIEC ont proposé différents scénarios d'émissions de gaz à effet de serre, du plus pessimiste au plus optimiste. Dans tous les scénarios d'émissions (Figure 1-1) (à l'exception du plus bas, le SSP1-1,9), nous dépasserons le seuil de réchauffement mondial de +1,5°C dans un avenir proche (entre 2021 et 2040) et resterons au-dessus de +1,5°C jusqu'à la fin du siècle [3].

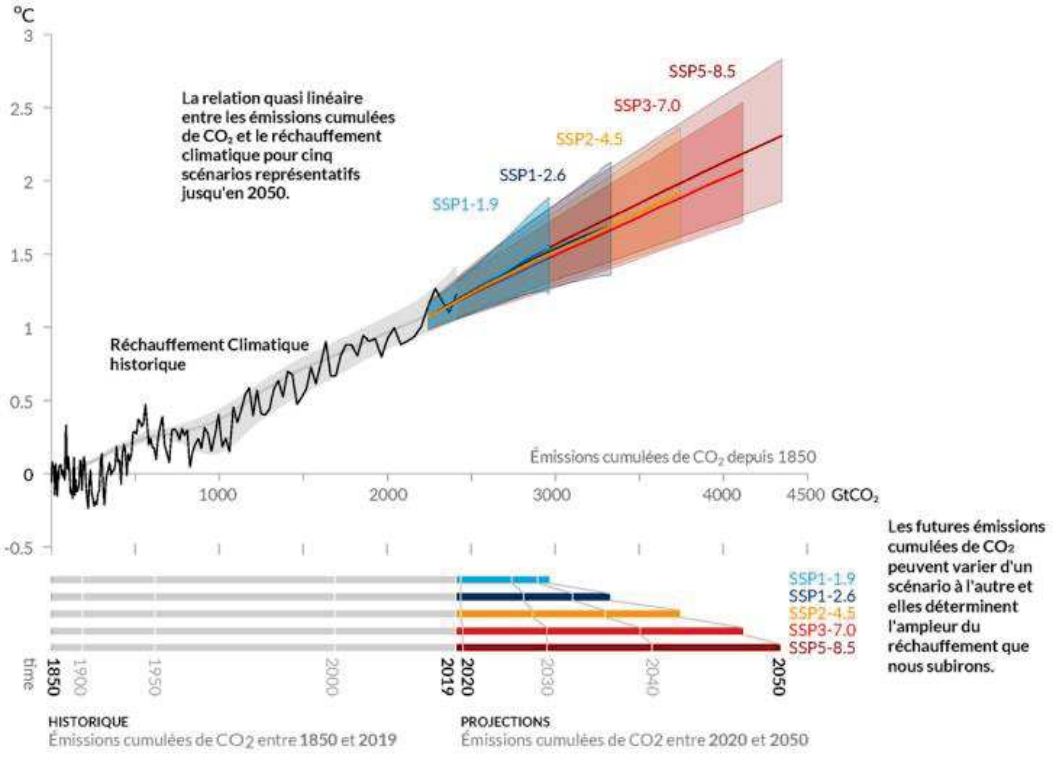

Figure 1-1 : Relation entre les émissions cumulées en CO_2 et l'augmentation de la température globale ([1] et traduit d'après [3])

Néanmoins ce rapport affirme également, et avec plus de certitude que le précédent rapport du GIEC, que certains changements pourront être ralentis voire arrêtés en limitant le réchauffement climatique à +1,5°C. Un des moyens cités pour y arriver est la neutralité carbone qui, selon la définition du Parlement Européen, « implique un équilibre entre les émissions de carbone et l'absorption du carbone de l'atmosphère par les puits de carbone. Pour atteindre des émissions

nettes nulles, toutes les émissions de gaz à effet de serre dans le monde devront être compensées par la séquestration du carbone ». Il est encore temps d'agir, par la mise en place d'actions fortes, rapides et durables de réduction des émissions de CO_2, de CH_4 et de l'ensemble des gaz à effets de serre.

Pour atteindre la neutralité carbone d'ici à 2050, la France a annoncé lors de la programmation pluriannuelle de l'énergie (2019-2023, 2024-2028) [2] une division par 2 de sa consommation d'énergie ainsi que la décarbonation de son mix énergétique. La consommation finale d'énergie par rapport à 2012, devra diminuer de -7,5% en 2023 et de -16,5% en 2028. Cette diminution concerne principalement les énergies fossiles, avec notamment le charbon dont la consommation devrait diminuer de 80% d'ici 2028 par rapport à 2012 (Tableau 1-1).

Tableau 1-1 : Objectifs de réduction de la consommation primaire d'énergie fossile en France par rapport à 2012 [2]

	2023	2028
Gaz naturel	-10%	-22%
Produits pétrolier	-19%	-34%
Charbon	-66%	-80%

En parallèle, la consommation d'énergie renouvelable devra elle augmenter pour compenser la sortie des énergies fossiles. En France, par rapport à 2017, les objectifs fixés sont les suivants :

- La consommation de chaleur renouvelable augmentera de 25% en 2023 (196 TWh), et entre 40-60% en 2028 (218 – 247 TWh) ;
- La production de gaz renouvelables sera 4 à 6 fois plus importante en 2028 (24 à 32 TWh) ;
- La capacité de production d'électricité renouvelable augmentera de 50% en 2023 (73,5GW) et sera doublée en 2028 (101 à 113 GW).

Le scénario « énergie-climat ADEME 2035-2050 » [4] prévoit ainsi une diminution de 45% de la demande finale d'énergie en 2050 en France, soit 953 TWh, par rapport à 2010. La part des énergies renouvelables sera de 46% à 69%, soit une production maximale de 657 TWh d'énergie provenant de source renouvelable.

La gazéification permet la production d'énergie (chaleur, électricité et gaz) à partir de sources dites renouvelables comme la biomasse lignocellulosique.

1.2. Potentiel de la biomasse et de la gazéification

L'utilisation de biomasse pour la production d'énergie présente plusieurs avantages. Le terme de biomasse désigne la matière organique d'origine végétale ou animale, brute (bois, résidus agricoles, cultures intermédiaires…), ou transformée (effluents d'élevages, résidus alimentaires, …). La diversité des ressources de biomasse peut permettre la production d'énergie sous

différentes formes : chaleur, électricité, combustibles gazeux ou liquides, produits chimiques (éthanol par exemple).
La biomasse est une source de production d'énergie dite renouvelable et décarbonée lorsque la quantité de CO_2 émise lors de l'utilisation de la biomasse est compensée par le carbone stocké durant sa croissance. Cela nécessite une gestion optimale et sensée des ressources agricoles et forestières par exemple. Dans les cas où les émissions de CO_2 ne sont pas ainsi compensées (par exemple dans le cas de forêt surexploitée), la biomasse ne peut pas et ne doit pas être considérée comme une énergie renouvelable [5]. Contrairement à d'autres sources d'énergie renouvelable, comme le solaire ou l'éolien, la biomasse permet une production d'énergie non intermittente.
Les gisements de biomasses et de déchets, sont en général disponibles de manière homogène sur la planète contrairement aux énergies fossiles. Ainsi, des centrales de petites puissances peuvent être installées en milieux isolés et décentralisés. De plus, la production locale d'énergie à partir de ressource locale (biomasse, déchets) permet de développer une économie circulaire.

La biomasse dite lignocellulosique peut être valorisée à travers 3 principaux procédés de conversion thermochimiques : la combustion, la pyrolyse et la gazéification. Le procédé de gazéification consiste en la conversion de la biomasse solide en un gaz de synthèse riche en CO et H_2. Ce gaz peut être ainsi valorisé pour de divers usages énergétiques tels que la production d'électricité, de chaleur, et aussi de biocarburants liquides ou gazeux (biométhane, H_2).

Une étude de l'ADEME, « 100% gaz renouvelable en 2050 » [6], dresse le potentiel de ressource primaire mobilisable en France ainsi que la part de la gazéification dans la valorisation de ces ressources en 2050. Cette étude montre un potentiel théorique de ressources primaires mobilisables en 2050 de 620 TWh (Figure 1-2). Ce scénario dit « 100% gaz renouvelable » se base sur la demande actuelle en gaz de réseau de 460 TWh contre une demande finale estimée à 300 TWh en 2050.
Dans cette étude, les ressources n'entrent pas en concurrence avec les usages alimentaires et « matières premières » tels que l'agriculture, la forêt, l'industrie du bois et les biomatériaux. L'ADEME justifie l'augmentation de potentiel par rapport à 2010 par de « nouvelles pratiques et organisations agricoles et forestières ». Ainsi, les ressources provenant de la biomasse représenteront 390 TWh en 2050 dont 230 TWh provenant du bois et des dérivés (Figure 1-2).

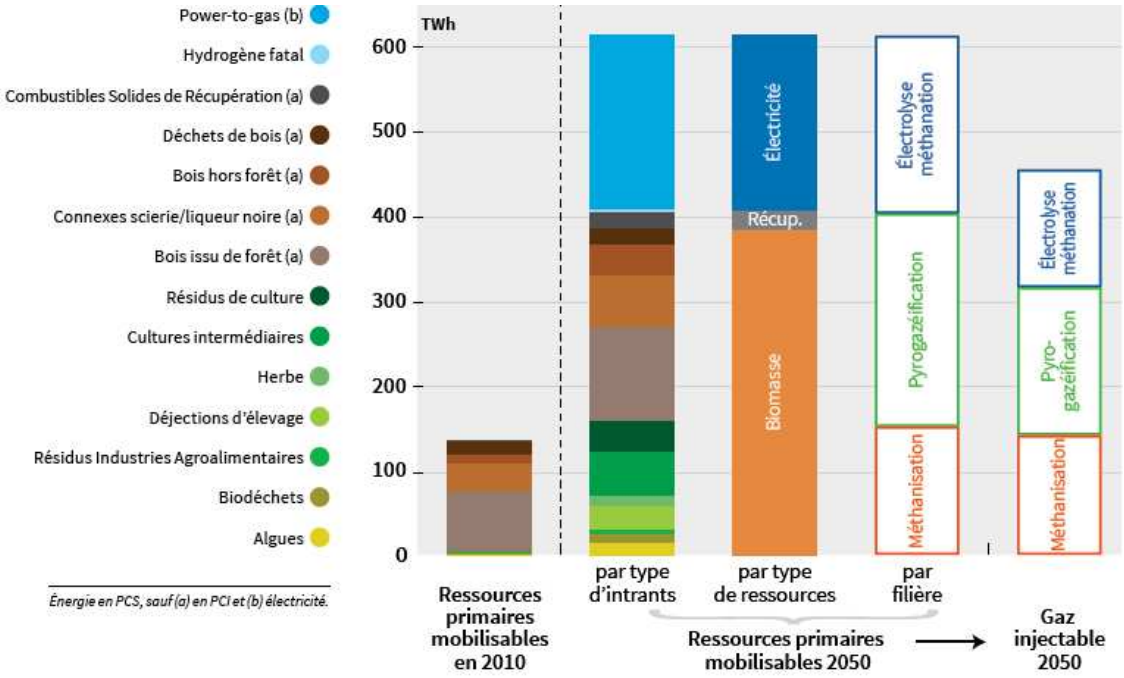

Figure 1-2 : Disponibilité en ressources primaires renouvelables et production potentielle de gaz injectable [6]

Ainsi, ce potentiel de ressources primaires pourrait produire jusqu'à 460TWh de gaz renouvelable injectable (en considérant les rendements de production), dont 40% par la gazéification (180 TWh). Cette valeur potentielle de 180TWh élevée à première vue, considère une valorisation du bois en priorité pour produire du gaz de synthèse plutôt que de la chaleur (seule l'utilisation du bois comme matière première pour l'industrie du bois reste prioritaire). Cette production de gaz de synthèse à partir de gazéification considère comme intrant en majorité le bois et ses dérivés mais également les CSR (combustibles solides de récupération) et une faible fraction de résidus agricoles (Figure 1-2). Cette étude présente donc le potentiel de la biomasse et de la gazéification dans le mix énergétique français des prochaines années. Cela nécessite de lever encore certains verrous technologiques et scientifiques concernant les procédés de gazéification :

- Fiabilisation du procédé de manière à assurer un fonctionnement continu sur la durée et à optimiser les performances énergétiques et environnementales ;
- Élargissement de la gamme des intrants ;
- Développement de système d'épuration du gaz de synthèse simple, robuste et peu onéreux pour l'élimination des goudrons et des autres polluants organiques et minéraux.

1.3. La valorisation énergétique de la biomasse

1.3.1. La biomasse

Dans l'article L 211-2 du code de l'énergie [7] entré en vigueur au 1er Juillet 2021, la biomasse pour un usage énergétique est définie comme *« la fraction biodégradable des produits, des déchets et des résidus d'origine biologique provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, de la sylviculture et des industries connexes, y compris la pêche et l'aquaculture, ainsi que la fraction biodégradable des déchets, notamment les déchets industriels ainsi que les déchets ménagers et assimilés lorsqu'ils sont d'origine biologique »*

Dans la stratégie nationale de mobilisation de la biomasse définie par la France en 2018 [8], la biomasse à des fins énergétiques est classée en 4 catégories :

- La biomasse forestière : les prélèvements en forêts liés à la sylviculture (éclaircies, coupes de taillis, rémanents d'exploitation de bois d'œuvre, bois de mauvaises qualités), les coproduits de la transformation du bois (sciages et produits techniques et finis dérivés des sciages). Cette biomasse qualifiée en général de bois énergie est disponible sous la forme de bois bûche, connexes, broyats de bois d'emballage, granulés, plaquettes bocagères, plaquettes forestières (Figure 1-3 (a)), broyats de bois usagés ;
- La biomasse agricole : les cultures dédiées à l'alimentation humaine ou animale (colza, betterave, maïs, blé, palme à huile, canne à sucre, triticale,…), les cultures non alimentaires (cultures sur sols impropres à l'alimentaire, cultures lignocellulosiques pérennes ou annuelles), les CIVE (cultures intermédiaires à vocations énergétiques), les résidus de cultures annuelles (pailles de céréales (Figure 1-3 (b)), d'oléagineux…), les bois hors forêts (bosquets, haies, arbres d'alignement) ;
- Les effluents d'élevage tels que les fumiers ou lisiers, résultant du mélange des déjections animales avec leur litière (paille, sciures, …) ;
- La biomasse liée aux coproduits et déchets : les déchets verts urbains (Figure 1-3 (c)), les boues de STEP (stations d'épuration) (Figure 1-3 (d)), les biodéchets (mélange de déchets alimentaires et d'ordures ménagères) des ménages et de restauration, les déchets de l'IAA (industrie agroalimentaire).

Figure 1-3 : Plaquettes forestières (a), pailles de céréales (b), déchets verts urbains (c), boues de STEP (d)

Les voies de valorisation de la biomasse sont multiples, elles dépendent principalement de la nature de la biomasse et de l'usage final (Figure 1-4). On peut distinguer les filières biochimiques et physicochimiques, de la filière thermochimique. Cette dernière est spécifique à la biomasse dite lignocellulosique. Ce terme désigne une biomasse constituée principalement de cellulose (20-60%), d'hémicellulose (15-40%) et de lignine (10-40%) [9]. Le bois, les pailles ou les plantes ont une teneur élevée en cellulose alors que les coques contiennent davantage de lignine par exemple. La cellulose est le composé principal du bois (40-50% en masse sur base sèche de la plupart des espèces d'arbres). C'est ce polysaccharide linéaire ($(C_6H_{10}O_5)_n$ avec n entre 200 et 300), qui confère la plus grande partie des propriétés mécaniques de la biomasse [10]. Les hémicelluloses sont un groupe de polysaccharides constitués de différents types de sucres selon les espèces végétales. Du fait de leur structure ramifiée, et non linéaire comme la cellulose, ces polymères servent d'intermédiaires et de liants entre la cellulose et la lignine [10]. La lignine est un polymère complexe tridimensionnel (masse molaire entre 5000-20000 g/mol) qui sert à la fois à rigidifier la structure de la plante et agit comme barrière contre les agressions chimiques et biologiques [10].

1.3.2. Les filières biochimiques et physicochimiques

Les filières de valorisation biochimiques (ou biologiques) regroupent la méthanisation et la fermentation alcoolique (Figure 1-4).

La méthanisation, ou digestion anaérobie (en absence d'oxygène), est un procédé naturel biologique qui permet la décomposition de déchets organiques en biogaz et digestat. Le biogaz produit est un gaz combustible principalement composé de CH_4 (55 à 65%), CO_2 (35 à 45%) et d'impuretés (notamment H_2S < 1%). Ce biogaz peut être valorisé par combustion en électricité et en chaleur, en biométhane après épuration pour être injecté dans le réseau, ou utilisé en bio-GNV (Gaz Naturel Véhicule) comme carburant.

La fermentation alcoolique consiste en la conversion des biomasses contenant des sucres ou de l'amidon afin d'obtenir du bioéthanol. Après une étape de prétraitement, la biomasse subit une hydrolyse enzymatique pour produire des sucres qui sont transformés en éthanol par fermentation. L'éthanol peut notamment être utilisé dans les moteurs à allumage commandé, en mélange avec de l'essence. La production d'éthanol de 2ème génération par fermentation de biomasse lignocellulosique se développe également.

La filière physicochimique fait référence à l'extraction d'un produit gras (d'origine végétale ou animale) qui est par la suite converti en biodiesel. Les acides gras peuvent être extraits par différents procédés faisant appel à du pressage à froid ou à de l'extraction par fluides supercritiques, par microondes ou encore assistée par ultrason.

Un ester peut être produit par le mélange d'un alcool (en général de l'éthanol ou du méthanol) avec un acide gras, on parle alors d'estérification. Cet ester peut à nouveau être mélangé à un alcool pour produire une huile, on parle dans ce cas de transestérification. La séparation des différents produits (ester, alcool, acide gras) se fait par décantation ou distillation.

1.3.3. Les filières thermochimiques

Les procédés de conversion thermochimiques concernent principalement la biomasse lignocellulosique. On peut distinguer trois procédés de conversion thermochimiques qui se différencient par la quantité d'agent oxydant et la température (Figure 1-4) : la pyrolyse, la combustion et la gazéification.

1.3.3.1. La pyrolyse

La pyrolyse est la conversion thermochimique de la biomasse à des températures modérées (350-700°C) en l'absence d'agent oxydant ou en quantité limitée d'agent oxydant (pyrolyse oxydante). Sous l'effet de la chaleur, la biomasse est décomposée sous forme solide (biochar) et gazeuse (appelée vapeur de pyrolyse). En refroidissant, une partie de ces vapeurs condense et forme un liquide appelé bio huile.

Le procédé de pyrolyse permet la production de biochar (appelé procédé de carbonisation dans ce cas) utilisé pour des applications d'amendement, de filtration (charbon actif) ou de combustible. La pyrolyse peut permettre également la production de bio huile potentiellement utilisable comme carburant après raffinage.

Au même niveau de température (300°C) et à une pression élevée (200 bars) en présence de catalyseurs, la biomasse solide peut être directement convertie en une phase liquide. On parle dans ce cas de liquéfaction. Un liquide avec un PCI (pouvoir calorifique inférieur) élevé est obtenu (jusqu'à 35 MJ/kg) [9] ; il peut être valorisé en biodiesel après une étape de raffinage ou alimenter

en combustible des turbines ou chaudières [11].
A noter que d'un point de vue phénoménologique, la pyrolyse est, après le séchage, la deuxième étape des procédés de combustion et de gazéification.

1.3.3.2. La combustion

En combustion, la biomasse subit des étapes de séchage, de pyrolyse puis d'oxydation totale en dioxyde de carbone et vapeur d'eau. Ce procédé exothermique produit de la chaleur qui peut être valorisée en chauffage domestique ou collectif par l'intermédiaire des fumées (800-1200°C). Cette chaleur peut aussi être convertie en électricité à travers un cycle vapeur ou ORC (Organic Rankine Cycle), en général pour des installations de puissance importante (> 1MWe).

1.3.3.3. La gazéification

En gazéification, la biomasse subit 4 étapes de transformation à savoir le séchage, la pyrolyse, l'oxydation partielle et la réduction. Ces étapes peuvent être couplées ou non dans un même réacteur, en présence d'agents oxydants (air, oxygène, vapeur d'eau) à des températures plus ou moins élevées (500-1200 °C).
La gazéification est le procédé qui nous intéresse dans cette étude, ainsi tous ces aspects seront discutés plus en détail dans la partie 1.4.

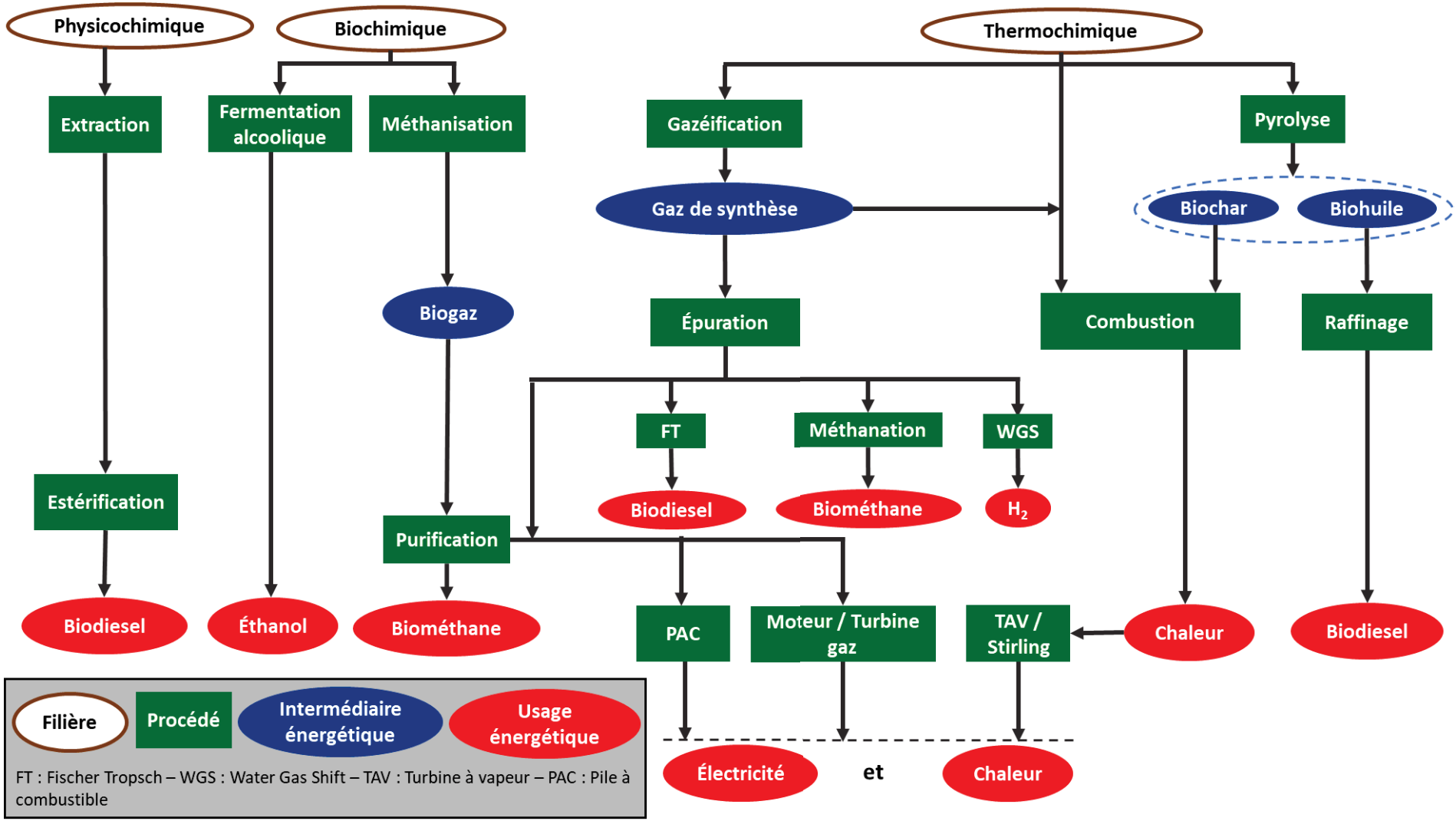

Figure 1-4 : Filières de valorisations énergétiques selon les types de biomasses (d'après [12])

1.4. Gazéification : contexte et problématique

La mise en œuvre des procédés de pyrolyse/gazéification est ancienne comme en témoigne la fabrication séculaire de charbon de bois, ou de gaz à partir de charbon et/ou de bois (gaz de houille pour l'éclairage de villes au 19ème siècle, carburant dans les véhicules de transports équipés d'un gazogène au début du 20ème siècle). Actuellement, ces procédés se sont développés de façon industrielle dans les zones géographiques où la ressource biomasse ou charbon est abondante et bon marché (Amérique latine, Asie, etc.).

Pour les déchets, le développement des technologies est plus récent. Une première génération de procédés a été développée à partir des années 80/90 en alternative aux technologies d'incinération. Ces procédés visent avant tout à traiter des ordures ménagères en mélange, dans une logique de santé publique plutôt que de valorisation énergétique, et concernent principalement des unités de grosses capacités (>100 000 t/an).

Depuis quelques années, une seconde génération de procédés est en cours de développement. Ces procédés se caractérisent par une nouvelle approche :

- Ils s'intéressent prioritairement aux déchets issus de refus de tri ou triés à la source et non recyclables, qui sont donc beaucoup plus homogènes que les ordures ménagères en mélange ;
- Ils se caractérisent par des tailles plus réduites en adéquation à la fois avec les gisements de ressources et les besoins énergétiques locaux ;
- Ils se focalisent sur la valorisation énergétique des déchets et non sur un simple traitement, avec la recherche d'une plus grande efficacité énergétique globale.

1.4.1. Principes / mécanismes de la gazéification

La gazéification est un procédé thermochimique qui convertit un combustible solide, en présence d'un agent oxydant (air, O_2 ou H_2O), en un gaz composé de gaz combustibles, majoritairement de CO et de H_2 et dans une moindre mesure d'hydrocarbures légers (CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6), et de gaz non combustibles tels que le CO_2, l'H_2O voire le N_2 dans le cas d'une gazéification à l'air. La gazéification met en jeu un ensemble de réactions thermochimiques schématisé Figure 1-5.

Le combustible subit d'abord une étape de séchage, où son humidité est réduite sans décomposition chimique. Cette réaction, très endothermique, se produit à une température de l'ordre de 100°C.

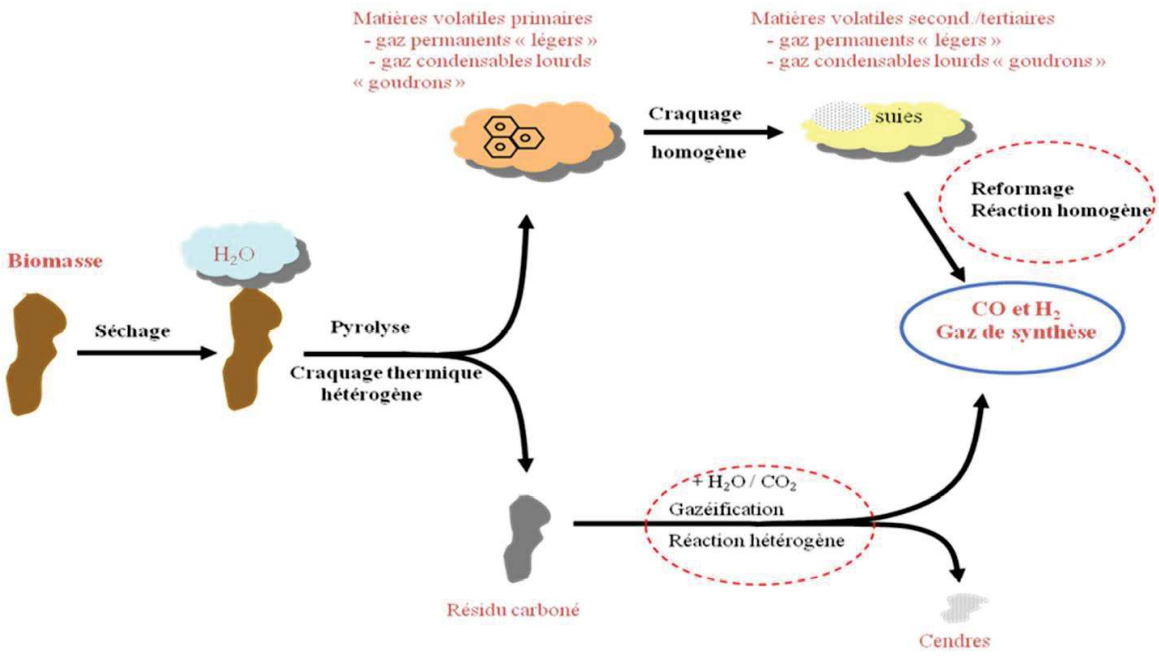

Figure 1-5 : Schéma global simplifié des différentes réactions mises en jeu dans un procédé de gazéification [13]

Lorsque la température augmente, la biomasse est ensuite convertie par pyrolyse, c'est-à-dire décomposée sous l'effet de la chaleur en absence d'oxygène. Avant 300°C, la perte en masse du bois (en moyenne 10% de sa masse sèche) est principalement due à la décomposition des hémicelluloses et de la cellulose en composés tels que l'acide acétique, le méthanol, l'acide formique [12]. A partir de 200°C, des incondensables apparaissent (CO, H_2 et CH_4) ainsi que des condensables aromatiques (phénols, crésols, …) par dégradation de la lignine. Ces condensables, appelés goudrons primaires, subissent des réactions de craquage homogène (Eq. (1-1) à Eq. (1-8) du Tableau 1-2) pour former d'autres condensables, des composés légers, des particules de carbone et d'hydrogène que l'on appelle « suie », ou du carbone pyrolytique que l'on appelle « coke ». En parallèle se forme le résidu carboné de gazéification, également appelé char, par dégradation de la biomasse (Figure 1-5).

De l'air est en général utilisé comme agent oxydant pour fournir l'énergie nécessaire à ce procédé, le rôle et les types d'agents oxydants seront discutés ci-après. Ainsi, l'énergie est apportée à la fois par la combustion d'une partie de la biomasse, mais aussi par la combustion du résidu carboné formé lors de la pyrolyse (Eq. (1-9)et Eq. (1-10) du Tableau 1-2) et des matières volatiles (Eq. (1-11) à Eq. (1-17) du Tableau 1-2). Dans la dernière étape, le résidu carboné est réduit par différentes réactions hétérogènes (Eq. (1-18) à Eq. (1-22) du Tableau 1-2) pour produire majoritairement du CO et du H_2.

L'énergie nécessaire à la montée en température et aux étapes endothermiques (séchage, pyrolyse et réduction) peut être apportée par une source externe (procédés allothermiques) ou par l'ajout d'un agent oxydant (procédés autothermiques). Dans ce dernier cas, l'air est l'agent oxydant en général utilisé, mais à grande échelle de l'oxygène peut être utilisé pour éviter la dilution à l'azote, ou encore de la vapeur d'eau. Dans le cas de la gazéification à l'air, l'ER (Equivalence Ratio : ratio entre le débit d'air injecté et le débit d'air nécessaire à une combustion stœchiométrique) est compris entre 0,2 et 0,4 selon la biomasse. Ce ratio est un compromis afin apporter l'énergie nécessaire tout en produisant un gaz de synthèse avec le maximum d'énergie chimique et le minimum d'énergie sensible (Figure 1-6) [14]. La composition du gaz de synthèse obtenu dépend, hormis du type d'intrant et de la nature du gaz oxydant, de la technologie utilisée comme nous allons le voir dans la partie 1.4.3.

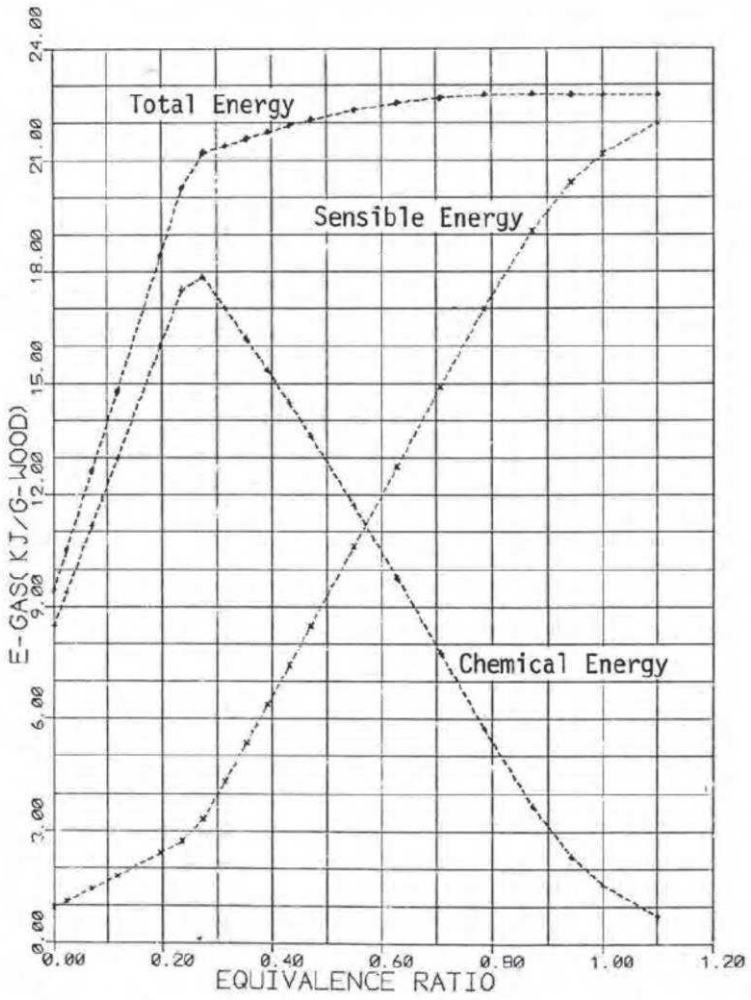

Figure 1-6 : Énergie chimique et sensible du gaz de synthèse selon l'Equivalence Ratio lors de la gazéification de bois sec à 1 atm [15]

Tableau 1-2 : Principales réactions impliquées dans le procédé de gazéification

Réactions	Nom réaction	Chaleur réaction (kJ/mol)	Eq.
Pyrolyse / réactions impliquant les goudrons			
$a\ C_xH_y \longrightarrow b\ C_nH_m + c\ H_2$	Craquage thermique		Eq. (1-1)
$C_xH_y \longrightarrow \left(x\text{-}\frac{y}{4}\right) C + \left(\frac{y}{4}\right) CH_4$	Formation coke (1)		Eq. (1-2)
$C_xH_y \longrightarrow x\ C + \left(\frac{y}{2}\right) H_2$	Formation coke (2)		Eq. (1-3)
$C_xH_y + \left(\frac{x}{2}\right) O_2 \longrightarrow x\ CO + \left(\frac{y}{2}\right) H_2$	Oxydation partielle		Eq. (1-4)
$C_xH_y + \left(\frac{4x - y}{2}\right) H_2 \longrightarrow xCH_4$	Hydrocraquage	+ 200 à +300	Eq. (1-5)
$C_xH_y + x\ H_2O \longrightarrow x\ CO + \left(\frac{y}{2}+x\right) H_2$	Vaporeformage		Eq. (1-6)
$C_xH_y + x\ CO_2 \longrightarrow 2x\ CO + \left(\frac{y}{2}\right) H_2$	Reformage à sec		Eq. (1-7)
$C_xH_y + (x\text{-}x_1)Me_nO_m \longrightarrow (x\text{-}x_1)CO + (0{,}5y)H_2 + (x\text{-}x_1)Me_nO_{m\text{-}1} + x_1C$	Craquage sur des oxydes métalliques		Eq. (1-8)
Oxydation du charbon			
$C_{(s)} + O_2 \longrightarrow CO_2$	Oxydation complète	-394	Eq. (1-9)
$C_{(s)} + \left(\frac{1}{2}\right) O_2 \longrightarrow CO$	Oxydation partielle	-111	Eq. (1-10)
Oxydation des matières volatiles			
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	Water-gas shift	-37	Eq. (1-11)
$CO + \left(\frac{1}{2}\right) O_2 \longrightarrow CO_2$	Combustion CO	-283	Eq. (1-12)
$H_2 + \left(\frac{1}{2}\right) O_2 \longrightarrow H_2O$	Combustion H_2	-242	Eq. (1-13)
$CH_4 + 2\ O_2 \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2O$	Oxydation du méthane	-800	Eq. (1-14)
$CH_4 + \left(\frac{1}{2}\right) O_2 \longrightarrow CO + 2\ H_2$	Oxydation partielle du méthane	-23	Eq. (1-15)
$CO + 3\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$	Réaction de méthanation (1)	-223	Eq. (1-16)
$2\ CO + 2\ H_2 \rightleftharpoons CH_4 + CO_2$	Réaction de méthanation (2)	-260	Eq. (1-17)
Réduction du charbon			
$C_{(s)} + CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO$	Réaction de Boudouard	+172	Eq. (1-18)
$C_{(s)} + H_2O \longrightarrow H_2 + CO$	Gazéification à la vapeur (1)	+136	Eq. (1-19)
$2\ C_{(s)} + 2\ H_2O \longrightarrow CH_4 + CO_2$	Gazéification à la vapeur (2)	+11	Eq. (1-20)
$C_{(s)} + 2\ H_2O \longrightarrow CO_2 + 2\ H_2$	Gazéification à la vapeur (3)	+103	Eq. (1-21)
$C_{(s)} + 2\ H_2 \longrightarrow 2\ CH_4$	Hydrogazéification	-87	Eq. (1-22)

1.4.2. Intérêts de la gazéification

La gazéification est en compétition avec la combustion en termes de type de combustible valorisable (biomasse lignocellulosique principalement) et en termes d'énergie finale produite (chaleur et électricité). La combustion est une technologie mature qui a fait ses preuves, en particulier pour la combustion de biomasse à grande échelle. Bien que moins avancée en terme de développement industriel, la gazéification présente certains avantages, vis-à-vis de la combustion, qui sont décrits ci-dessous [14,16]:

- Dans les 2 cas, un traitement des gaz est souvent nécessaire. En gazéification, l'apport d'air correspond à 20-40% de l'air nécessaire à une combustion stœchiométrique (ER = 0,2-0,4). En incinération, l'excès d'air est de 40 à 150% (ER = 1,4-2,5). Le flux de gaz de synthèse à traiter est donc plus faible que le flux de gaz de combustion ;
- En plus de la chaleur et de l'électricité, la production de gaz de synthèse permet d'autres finalités que la combustion directe, comme la production de biocarburants liquides ou gazeux (voir partie 1.4.4) ;
- L'utilisation de moteur ou de turbine à gaz pour la production d'électricité permet en théorie d'atteindre des rendements plus importants qu'en cycle vapeur (voir partie 1.4.4) ;
- La température de fonctionnement plus faible en gazéification qu'en combustion limite la volatilisation des métaux (notamment des alcalins) qui peuvent causer des problèmes d'encrassement ;
- L'atmosphère réductrice de la gazéification réduit les émissions de dioxines, furanes et NOx ;
- La gazéification permet d'utiliser des installations plus petites (< 330 t/j) pour la production d'énergie. Pour ces capacités, les systèmes d'épuration des fumées des chaudières ne sont en général pas adaptés techniquement et pas rentables économiquement [16] ;
- Les unités de gazéification sont en général modulaires, avec une capacité importante d'adaptation au combustible et plus faciles à installer.

1.4.3. Les différentes technologies de gazéification

Les technologies de gazéification se distinguent en 3 catégories (Figure 1-7) : les réacteurs à lit fixe (co-courant ou contre-courant), les réacteurs à lit fluidisé (dense ou circulant) et les réacteurs à flux entrainé.

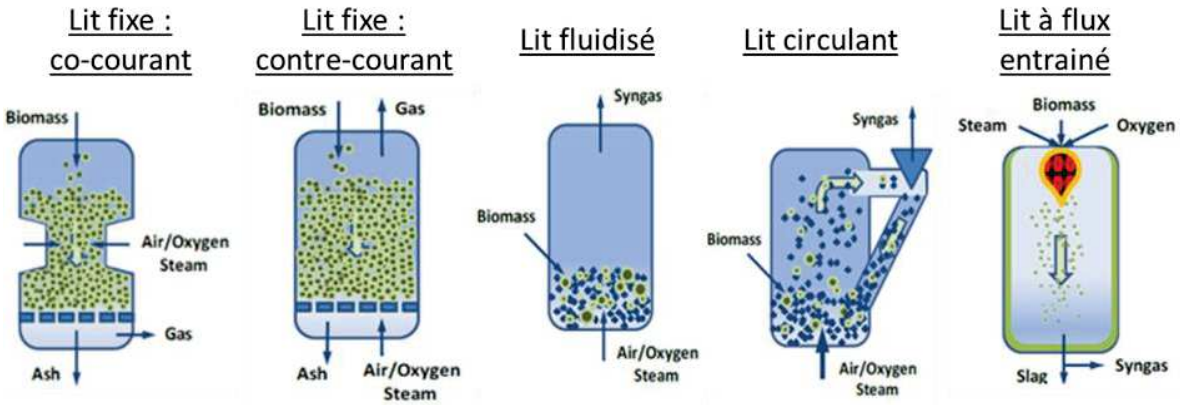

Figure 1-7 : Les principales technologies de réacteur de gazéification (schéma d'après [5])

Dans les réacteurs à lit fixe, la biomasse forme un lit dense au sein du réacteur ; ce lit se déplace verticalement vers le bas, par gravité. L'écoulement du gaz oxydant est descendant (co-courant) ou ascendant (contre-courant). Dans les réacteurs co-courant, le gaz produit traverse la zone d'oxydation à haute température (jusqu'à 1200°C) avant d'être évacué, ce qui favorise la conversion des goudrons. Dans la configuration à contre-courant, les gaz produits sont en contact avec les zones de pyrolyse et séchage de la biomasse à basses températures, et la teneur en goudrons est donc beaucoup plus élevée (Tableau 1-3).

Les réacteurs à lit fluidisés sont de type dense ou circulant selon la vitesse de fluidisation. Dans les lits fluidisés circulants, la zone de combustion peut être séparée de la zone de réduction. Le combustible solide se comportant comme un fluide, il en résulte une excellente homogénéité de température et de concentration et donc un taux de conversion de la biomasse en gaz élevé. Ce type de technologie génère des quantités de goudrons en général plus faibles que pour les lits fixes : entre 5-20 g/Nm^3 pour les lits bouillonnants et 1-5 g/Nm^3 pour les lits circulants [17]. Mais ce n'est pas toujours le cas (Tableau 1-3), du fait notamment des niveaux de température plus faibles (700-900°C) comparé aux technologies à lit fixe.

Le procédé à lit entrainé consiste à pulvériser le combustible solide dans le flux gazeux d'agent gazéifiant. Les températures de réaction (1400-1600°C) ainsi que la pression dans le réacteur (20 à 50 bars) sont élevées, ce qui permet un craquage « complet » des goudrons.

Tableau 1-3 : Composition moyenne du gaz de synthèse pour les différentes technologies de gazéification à l'air [17,18]

Composé	Lit fixe co-courant	Lit fixe contre-courant	Lit fluidisé	Lit circulant	Lit entrainé
Goudrons (g/Nm³)	0,01-32	1-150	0,01-180	0,7-30	0,001-24
Particules (g/Nm³)	0,1-8	0,1-3	n.c	8-100	n.c
H_2 (%vol.)	15 -21	10-14	5-16.3	15-22	n.c
CO (%vol.)	10-22	15-20	9.9-22.4	13-15	n.c
CO_2 (%vol.)	11-13	8-10	9.9-19.4	13-15	n.c
CH_4 (%vol.)	1-5	2-3	2.2-6.2	2-4	n.c
C_nH_m (%vol.)	0,5-2	n.c	0.2-3.3	0.1-1.2	n.c
N_2 (%vol.)	Reste	Reste	41.6-61.6	Reste	n.c

Le choix de la technologie se fait selon plusieurs critères :

- *La gamme de puissance et donc la consommation en combustible* (Figure 1-8) : ce critère est directement corrélé à la rentabilité économique. Du fait de leur complexité, les réacteurs à lit fluidisé ont une rentabilité acceptable à partir de 10MWth et les procédés à lit entrainé à partir de 100MWth. Pour les technologies à lit fixe, c'est plutôt d'un point de vue technique qu'ils sont difficilement extrapolables au-delà de 50MWth et même 2 MWth pour les technologies à co-courant ;

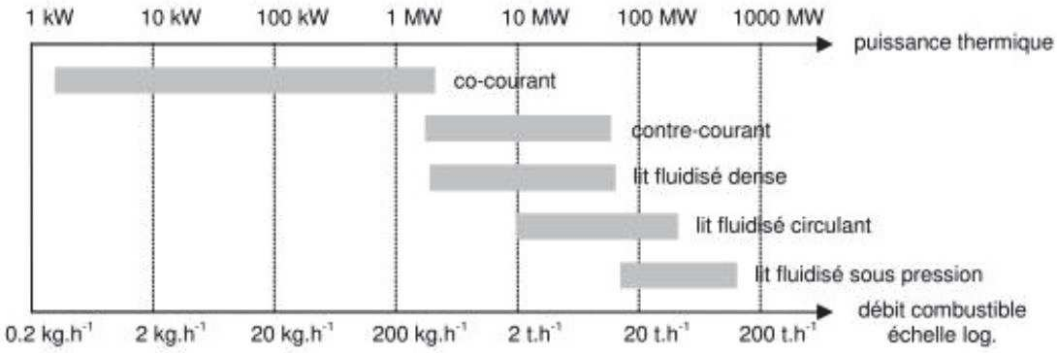

Figure 1-8 : Puissance et capacité des différentes technologies de gazéification [12]

- *La nature du combustible* : les propriétés de l'intrant (granulométrie, humidité, teneurs en cendres, densité, …) sont imposées par le choix du réacteur (Tableau 1-4). Cela impacte directement la rentabilité économique du procédé et donc le choix d'une gamme de puissance ;

Tableau 1-4 : Propriétés de la biomasse suivant le type de réacteur [13]

	Lit fixe co-courant	**Lit fixe contre-courant**	**Lit fluidisé**	**Lit entrainé**
Granulométrie (mm)	20-100	5-100	1-10	< 1
Humidité (%wb)	< 15-20	< 50	< 40	< 15
Cendres (%wb)	< 5	< 15	< 20	< 20
Point de fusion des cendres (°C)	> 1250	> 1000	> 1000	> 1250
Densité (kg/m^3)	> 500	> 400	> 100	> 400

- *L'application en aval du réacteur de gazéification* : le procédé (moteur à combustion, brûleur, reformage…) et/ou le vecteur énergétique final (biométhane, H_2, …) impose une qualité du gaz de synthèse en termes de composition et de teneurs en impuretés (goudrons, particules solides, composés halogénés, soufrés, alcalins) (Tableau 1-5). La qualité du gaz de synthèse est variable selon les différentes technologies (Tableau 1-3), et l'application en aval impacte donc le choix du type de réacteur.

1.4.4. Voies de valorisation du gaz de synthèse

Le gaz de synthèse peut être utilisé comme combustible dans les turbines à gaz, les moteurs à combustion interne ou les piles à combustible. Il peut aussi servir d'intermédiaire à la production d'autres types de combustibles : biocarburant, biométhane ou hydrogène.

1.4.4.1. Production de chaleur

Le gaz de synthèse peut être valorisé dans un brûleur en substitution des combustibles fossiles (gaz naturel, fioul) ou en co-combustion (brûleur dual fuel).
Dans ce cas, les fumées de combustion sont directement utilisées comme source de chaleur, si la propreté des fumées n'est pas une limite pour le process en aval. De l'air chaud ou de la vapeur peuvent être produits par passage dans un échangeur alimenté par les gaz de combustion ou de l'eau.
La combustion de gaz de synthèse peut aussi être couplée à la combustion de combustibles solides. La co-combustion directe de plusieurs combustibles solides présente certains désavantages tels que [19] : la préparation et l'approvisionnement des différents combustibles, la modification des conditions de fonctionnement de la chaudière, des problèmes d'encrassement et de corrosion… Une des solutions est de coupler la combustion d'un combustible solide à la gazéification d'un autre combustible solide. Le gaz de synthèse est ensuite mélangé aux fumées de combustion. Les avantages de la gazéification dans ce cas sont notamment de pouvoir concentrer certains

composés dans le charbon qui peuvent affecter les corps de chauffe à haute température, et d'éviter l'encrassement des systèmes de refroidissement des fumées par condensation d'éléments inorganiques [19].

1.4.4.2. Cogénération de chaleur et d'électricité

1.4.4.2.1. Injection directe

Une modification du système d'injection des moteurs conventionnels à essence ou gazole permet d'injecter un gaz de synthèse dans les moteurs à combustion interne. Cette voie de valorisation est utilisée pour des petites et moyennes puissances (<5MWe). Certains auteurs annoncent des rendements de 35 à 45% [20], mais il est généralement difficile de dépasser les 20 à 25% de rendement électrique global de l'installation. Les rendements thermiques sont de l'ordre de 40 à 55%. La chaleur récupérée dans ce cas sert principalement à alimenter des réseaux de chaleur domestique (chauffage, ECS) du fait du plus bas niveau de température (60-80°C) qu'en production directe de chaleur.

Le gaz de synthèse peut aussi être utilisé comme combustible dans des turbines à gaz. Cette technologie permet d'atteindre des rendements électriques jusqu'à 40% même à petite échelle (< 50 MWth) comparée aux turbines à vapeurs. Des efficacités allant jusqu'à 60% peuvent être atteintes en couplant cette technologie à un cycle vapeur (Cycle combiné à gazéification intégrée), voire même 70-90% en couplant la turbine à gaz à un procédé de tri-génération (froid, chaleur, électricité) [20].

Pour ces 2 procédés, moteur et turbine à gaz, le gaz de synthèse doit être traité, notamment à cause de la présence de particules et de goudrons. Néanmoins, les contraintes d'épuration sont plus importantes pour la combustion dans les turbines (afin d'éviter la dégradation des pales) que pour les moteurs (Tableau 1-5).

1.4.4.2.2. Cycle vapeur

Comme pour la production de chaleur, le gaz de synthèse est brûlé (brûleur, chaudière) et de la vapeur est générée. Celle-ci entraine une turbine couplée à un alternateur. Cette technologie a l'avantage d'être très fiable, mais les rendements électriques sont relativement faibles : de 15 à 35% pour des chaudières avec une puissance thermique supérieure à 150MW [20].

Le couplage combustion de solide en chaudière et gazéification de solide, mentionné précédemment, pour la production de chaleur peut servir à générer de l'électricité aussi par cycle vapeur. Dans ce cas, le rendement électrique en combustion seule (35%) n'est pas affecté si la co-combustion est limitée à 5-15%m [20].

1.4.4.2.3. Pile à combustible

Les piles hautes températures SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) ou MCFC (Molten-carbonate fuel cell) sont les plus adaptées pour un gaz de synthèse puisqu'elles utilisent des combustibles comme le CO et le CH_4 en plus du H_2 contrairement aux piles basses températures qui fonctionnent uniquement au H_2. La technologie SOFC, plus tolérante au dépôt de soufre et de coke, semble la plus adaptée pour un gaz de synthèse [12,21].
Cette technologie permet d'atteindre des rendements électriques de 50% à 60%. De plus, contrairement au moteur à combustion interne, il n'est pas nécessaire de refroidir le gaz (les technologies SOFC fonctionnement entre 600-900°C selon le matériau d'électrolyte utilisé) et l'efficacité ne varie pas selon la puissance électrique. Ces technologies, qui nécessitent un abattage total des goudrons et des particules (Tableau 1-5), sont encore au stade de développement.

1.4.4.3. Production de biocarburants

1.4.4.3.1. Biocombustibles liquides

La production d'éthanol ou de méthanol peut se faire par conversion catalytique du gaz de synthèse. Des catalyseurs à base de rhodium sont utilisés pour la production d'éthanol, et à base de cuivre ou nickel/alumine pour la production de méthanol [20]. Les composés soufrés et azotés notamment doivent être abattus afin d'éviter la désactivation de ces catalyseurs (Tableau 1-5).
Le procédé Fischer-Tropsch (FT) permet la production d'hydrocarbures à partir de CO et H_2. Le ratio H_2/CO doit être d'environ 2 (ou plus) pour permettre la production des hydrocarbures, alors qu'il est d'environ 1 (voire moins) en gazéification. Une des solutions pour augmenter ce ratio est de passer par une étape de Water-Gas Shift (WGS). Les réactions de FT et de WGS se font aussi en présence de catalyseurs générant les mêmes contraintes d'épuration du gaz de synthèse. Le projet industriel BioTfuel [22] par exemple vise à produire du biodiesel et du biokérosène (dits de 2ème génération) par ces procédés.
Du diméthyléther peut aussi être produit par conversion catalytique du gaz de synthèse, et utilisé en substitution du gazole.

1.4.4.3.2. **Biocombustibles gazeux**

Le biométhane désigne le méthane (CH_4) produit à partir de matière organique. On distingue 3 générations de biométhane. Le biométhane de 1ère génération est issu de la dégradation biologique de matière organique par le procédé de méthanisation (Figure 1-4). Le biométhane de 3ème génération est produit par la transformation directe des algues.

Le biométhane dit de 2ème génération, est lui produit par gazéification suivi d'une étape de méthanation (Figure 1-4). Le procédé de méthanation converti le CO et le H_2 en CH_4 selon les réactions (Eq. (1-16) et Eq. (1-17) du Tableau 1-2). Ces réactions sont exothermiques et nécessitent l'utilisation de catalyseurs à des températures proches de 350°C pour atteindre le maximum de conversion en CH_4 [23]. La conversion de combustibles solides en méthane par gazéification couplée à la méthanation catalytique atteint des rendements énergétiques de 65% (du combustible solide au méthane) [23]. Ces catalyseurs sont néanmoins sensibles à la présence d'impuretés (goudrons, composés soufrés…) et nécessitent des ratios H_2 / CO > 3. Des procédés de méthanation par voie biologiques, plus résilients aux impuretés et non limités par ces ratios, sont en cours de développement.
Le projet Gaya [24], porté par Engie et dans lequel l'unité BioWooEB du Cirad est partenaire, vise à développer la production de biométhane par couplage de la gazéification avec la méthanation catalytique à l'échelle industrielle.

La réaction de WGS peut également être utilisée dans un but de production d'H_2. Comme évoqué précédemment, ces procédés nécessitent l'utilisation de catalyseurs sensible aux différentes impuretés.

Tableau 1-5 : Propriétés requises pour le gaz de synthèse selon les applications [13,20,25,26]

Propriétés gaz	**Moteur gaz**	**Turbine gaz**	**SOFC / MCFC**	**Synthèse FT**	**Synthèse méthanol**
Goudrons	< 10-100 mg/Nm³	< 5-10 mg/Nm³	< 1 mg/Nm³	< T° rosée	-
Taille particule	< 100 µm	< 5 µm	< 1 µm		-
Particules	< 50 mg/Nm³	< 2,4-30 mg/Nm³	≈ppmv	< 10 ppbv	≈ppmv
Alcalins	< 1 mg/Nm³	< 0,24 mg/Nm³	≈ppmv	< 10 ppbv	≈ppmv
Métaux	0,025-1 ppmm	0,025-0,1 pmm	≈ppmv		
Chlorures	< 10 mg/Nm³	≈ ppmv	≈ppmv	< 10 ppbv	< ppbv
Sulphures	< 100 mg/Nm³	≈ ppmv	≈ ppmv	< 0,02– 1 ppmv	< 0,1-1 ppmv
H_2S	20	20	< 1-10		
PCI	> 4 MJ/Nm³	> 4 MJ/Nm³			

1.5. Problématique des goudrons

La partie précédente montre que, quelle que soit la technologie de gazéification utilisée et la voie de valorisation du gaz de synthèse souhaitée, les teneurs en goudrons sont supérieures aux limites préconisées. Cette partie s'intéresse à la définition des goudrons en gazéification, et dresse un état de l'art des moyens d'élimination existants.

1.5.1. Définitions et classifications des goudrons

Une des premières définitions officielles des goudrons a été donnée en mars 1998, lors d'une réunion entre l'Agence Internationale de l'Énergie, la Direction Générale de l'Énergie de la Commission Européenne et le Département de l'Énergie des Etats-Unis. Les goudrons ont été définis comme « tout composé organique ayant une masse molaire supérieure à celle du benzène (78 g/mol) » [27]. Les goudrons regroupent les composés aliphatiques et majoritairement les composés cycliques (aromatiques pour la plupart) de 1 à 6 cycles. Dans le domaine de la gazéification, deux classifications sont souvent reprises : selon les conditions opératoires du procédé (températures, temps de séjour, type de procédé) ou selon les propriétés de condensation et de solubilité dans l'eau des goudrons.

Cette première classification, selon la sévérité des conditions opératoires (température, temps de séjour), a été proposée par Evans et Milne en 1987 [28]. Ils ont proposé une classification en 4 catégories selon la température de pyrolyse ou de gazéification de la biomasse : les produits primaires, secondaires et tertiaires, ces derniers étant divisés en deux sous-catégories selon qu'ils sont substitués ou non d'un groupe alkyl.

1. Les produits primaires : composés dérivés de la cellulose (levoglucosane, glycolaldéhyde, furfural), de l'hémicellulose et de la lignine (méthoxyphénol).
2. Les produits secondaires : phénoliques et oléfines (alcènes).
3. Les produits tertiaires :
    a. Les produits alkyls tertiaires : les composés aromatiques substitués d'un groupement méthyl (méthyl acénaphtylène, méthyl naphtalène, toluène), et l'indène.
    b. Les produits tertiaires condensés : les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) non substitués tels que le benzène, naphtalène, acénaphtylène, anthracène, phénanthracène, pyrène.

Elliott [29] a lui proposé une classification en 1988 basée sur l'analyse des goudrons collectés pour différents procédés (Tableau 1-6). Cette classification est ambiguë du fait que certains composés se retrouvent dans plusieurs classes, comme le phénol. Le benzène et le toluène, qui sont les composés majoritaires en gazéification comme nous le verrons par la suite, ne sont pas indiqués pour le procédé de gazéification dans cette classification. De plus, la limite de température entre les différentes étapes de décomposition / formation des goudrons n'est pas fixe et est notamment dépendante du temps de séjour [30].

Tableau 1-6 : Goudrons issus de la conversion thermochimique de biomasse selon les types de procédé [29]

Pyrolyse flash (450-500 °C)	**Pyrolyse flash à haute température (600-650°C)**	**Gazéification à la vapeur (700-800°C)**	**Gazéification à la vapeur à haute température (900-1000°C)**
Acides	Benzène	Naphtalène	Naphtalène
Aldéhydes	Phénols	Acénaphtylène	Acénaphtylène
Cétones	Catéchol	Fluorène	Phénanthrène
Furanes	Naphtalène	Phénanthrène	Fluoranthène
Alcools	Biphényle	Benzaldéhyde	Pyrène
Fonctions	Phénanthrène	Phénol	Acéphénanthrylène
oxygénées	Benzofurane	Naphtofurane	Benzanthracènes
Phénol	Benzaldéhyde	Benzanthracène	Benzopyrènes
Guaiacol			HAP 226 MW
Syringol			HAP 276 MW

Ces classifications ont néanmoins permis de conclure sur la formation et la présence des classes de goudrons selon la température (Figure 1-9). Les goudrons primaires sont sensibles à la température et sont rapidement dégradés sous d'autres formes (Figure 1-9). Les composés tertiaires proviennent soit directement de la dégradation de la biomasse, soit de la dégradation de produits primaires (qui sont totalement détruits au-delà de 750°C). Les composés primaires et tertiaires ne sont donc jamais présents en même temps. Les composés secondaires sont présents en même temps que les composés primaires et tertiaires, entre 500°C et 1000°C avec un maximum à 750°C. Concernant les composés tertiaires alkylés, ils sont formés à partir de 700°C avec un maximum à 900°C. C'est pourquoi les goudrons de gazéification consistent majoritairement en des composés tertiaires alkylés et des HAP.

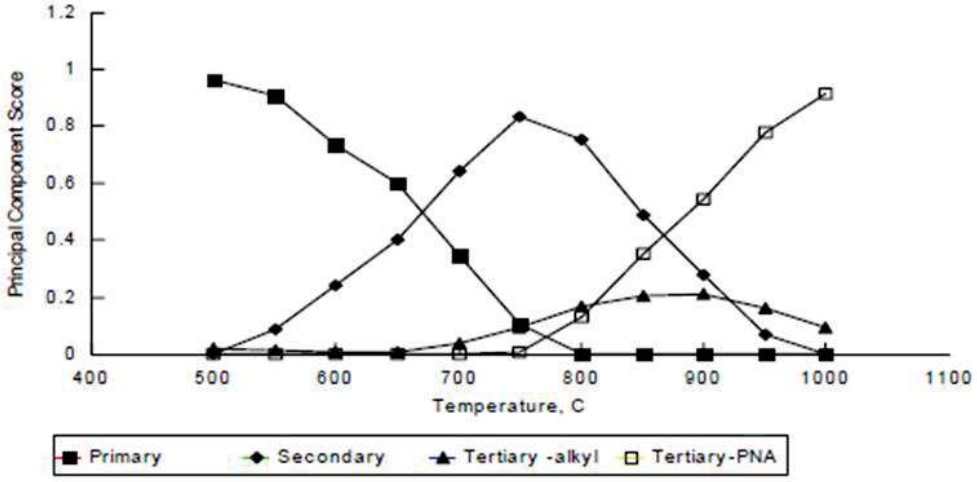

Figure 1-9 : Répartition des quatre classes de goudrons selon la température de pyrolyse pour un temps de séjour du gaz de 0,3s [28]

Tableau 1-7 : Classification des goudrons selon la solubilité et condensabilité [31]

Classe	Propriétés	Principaux composés
1	Goudrons indétectables par GC	Fragments de biomasse HAP > 7 cycles
2	Composés hétérocycliques. Composés fortement solubles dans l'eau	Pyridine, phénol, crésols, quinoline, isoquinoline, dibenzophenol
3	Composés aromatiques légers (1 cycle). Composés condensant à de faibles températures et à des concentrations élevées	Toluène, éthylbenzène, xylène, styrène (benzène exclu)
4	HAP légers (2-3 cycles). Composés condensant à des températures intermédiaires et des concentrations plutôt élevées.	Indène, naphtalène, méthylnaphtalène, biphényl, acénaphtalène, fluorène, phénanthrène, anthracène
5	HAP lourds (4-7 cycles). Composés condensant à des températures relativement élevées et à de faibles concentrations	Fluoranthène, pyrène, chrysène, pérylène, coronène

Une autre classification a été proposée par l'ECN (Energy Research Center of Netherlands), basée sur la solubilité, la condensabilité et la composition chimique des goudrons. Ce classement (Tableau 1-7) a été mis au point lors du développement du procédé OLGA (OiL-based GAs washer) [31]. Cette classification considère uniquement les composés secondaires et tertiaires alors que certains composés primaires peuvent encore être présents en gazéification (les furanes par exemple). De plus, le benzène, qui constitue le goudron majoritaire comme nous allons le voir par la suite, est exclu de cette classification.

Néanmoins cette classification est intéressante pour une analyse quantitative des objectifs d'épuration à atteindre. En sortie des procédés de gazéification à lit fixe à co-courant, les goudrons sont composés à 70-80% des classes 2 à 5 du Tableau 1-7. La condensation des goudrons se produit quand la pression partielle en goudrons dans le gaz atteint leur pression de vapeur saturante. La Figure 1-10 montre la relation entre la température de rosée (température à laquelle la pression partielle devient égale à la pression de vapeur saturante) et la concentration selon ces classes de goudrons. Pour des concentrations allant jusqu'à 10 g/Nm^3, les goudrons de classe 3 condensent à des températures inférieures à 0°C. Les goudrons de classe 2 et 4 condensent entre 20 et 130°C, et ceux de classe 5 entre 110 et 280°C.

En pratique, dans le cas où le gaz de synthèse sert de combustible dans un moteur thermique, ce dernier est refroidi à une température permettant un remplissage du moteur efficace (~ 50°C). Les goudrons de classes 2, 4 et 5 sont susceptibles de condenser dans le procédé en amont du moteur et sont donc problématiques.

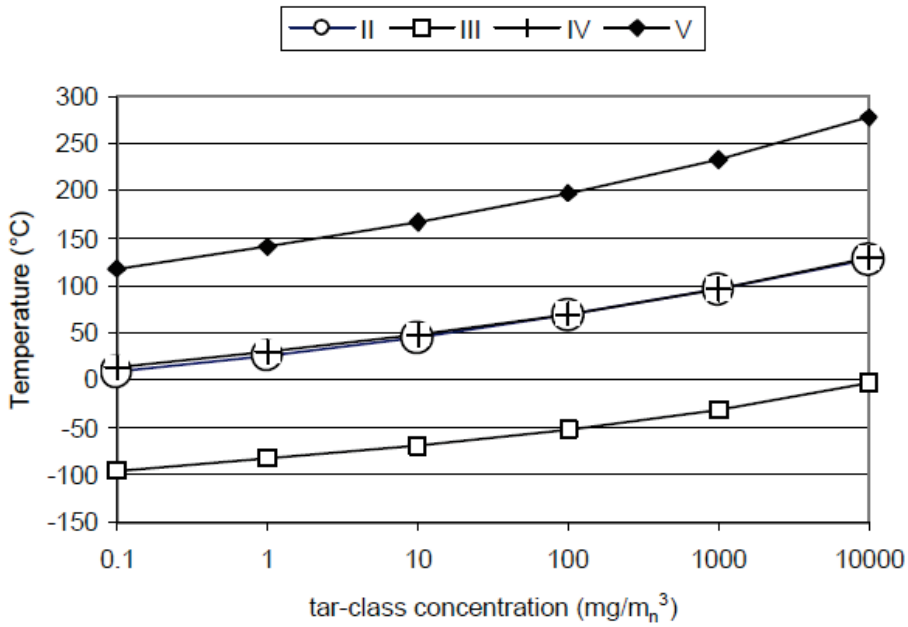

Figure 1-10 : Température de condensation des classes de goudrons selon leur concentration [31]

1.5.2. Teneur et composition des goudrons

La teneur et la composition du gaz de synthèse en goudrons dépendent de la technologie de gazéification, du combustible utilisé, ainsi que des conditions opératoires (agent de gazéification, température du réacteur, média fluidisé dans le cas des réacteurs à lit fluidisé, temps de séjour…).

Néanmoins pour toutes les technologies, la température maximale au sein du procédé est en général supérieure à 700°C, et les goudrons consistent majoritairement en des composés tertiaires à près de 80% (Figure 1-11).

Le composé majoritaire est le benzène (Figure 1-11), dont la problématique est discutée selon la valorisation du gaz de synthèse. D'après Pariksh et al. [32], *« les condensats qui peuvent être consumés dans un moteur ne doivent pas être appelés « goudrons » »*. La teneur en benzène étant en moyenne de 40%, cela représente une concentration < 5,6 g/Nm^3 en considérant une teneur global < 14 g/Nm^3 pour une technologie à co-courant [17]. Le benzène ne condense donc pas au-dessus de 0°C (Figure 1-10) et sa présence n'est pas problématique pour une utilisation du gaz de synthèse dans un moteur à combustion interne. Cette question vaut également pour les composés dits BTEX (benzène, toluène, éthylène, xylène) de la classe 3.

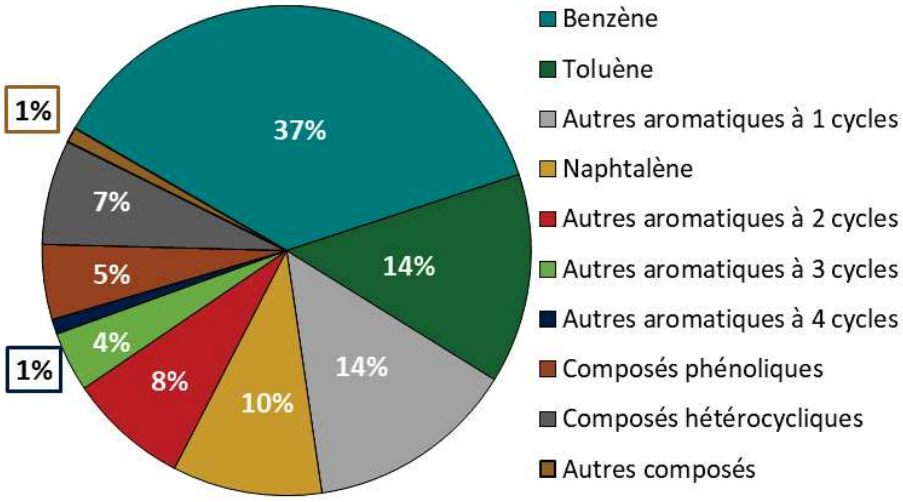

Figure 1-11 : Composition moyenne des goudrons en gazéification d'après [33]

1.5.3. Élimination des goudrons

Cette partie s'intéresse aux solutions d'épuration du gaz de synthèse concernant les goudrons. Les méthodes d'élimination des goudrons peuvent être classées en deux catégories selon l'endroit dans le procédé où les goudrons sont éliminés. Il y a les méthodes primaires (ou in-situ) qui sont appliquées au sein du réacteur de gazéification, et les méthodes secondaires qui concernent les procédés en aval du réacteur de gazéification.

1.5.3.1. Méthodes primaires (in-situ)

Les méthodes in-situ consistent à sélectionner les conditions opératoires de gazéification optimales pour limiter la production de goudrons. Au-delà du choix de la technologie, le design du réacteur en lui-même a aussi un impact.

1.5.3.1.1. Conditions opératoires

Comme détaillé lors de la définition des goudrons (partie 1.5.1), une augmentation de la température favorise le craquage des goudrons et donc la diminution de la teneur finale. Pour une technologie de gazéification et un type de biomasse donnés, la température est bien le paramètre le plus influant sur les types de goudrons et leurs teneurs. La Figure 1-12 résume l'influence de la température sur différents critères de performances ou de fonctionnement (PCI du gaz de synthèse, conversion du charbon, rendement gaz froid, risque de voûtage). La même figure précise les plages de température moyenne pour différents combustibles. Une température trop élevée peut dégrader le PCI du gaz (combustion des gaz incondensables) ou générer des problèmes de voûtage liés à la prise en masse du lit du fait de la température de fusion des cendres.

En gazéification, un indicateur habituel des performances est le rendement gaz froid (CGE pour cold gas efficiency). Ce rendement est le rapport de l'énergie chimique contenue dans le gaz de synthèse à température ambiante, avec l'énergie totale introduite dans le réacteur (soit l'énergie chimique de l'intrant). La dégradation du PCI a donc pour conséquence une diminution du CGE par l'augmentation de la température. De plus, les réactions endothermiques de réduction du charbon sont également favorisées, et ainsi la conversion du charbon augmente avec la température.

Il est possible de jouer sur d'autres paramètres, comme la nature de l'agent oxydant. De Sales et al. [35] ont observé une teneur plus faible en goudrons avec de l'oxygène pur (59-64 mg/Nm^3) qu'avec un mélange air / vapeur saturé (91-92 mg/Nm^3). De nombreuses études ont montré qu'une augmentation de l'ER diminuait la teneur en goudrons du fait de la plus grande quantité d'oxygène qui réagit avec les matières volatiles issues de la zone de pyrolyse. Une augmentation de l'ER de 0,22 à 0,32 à 700°C [36] ou de 0,20 à 0,45 à 800°C [37] diminue respectivement la teneur en goudrons de 30% et 50%.

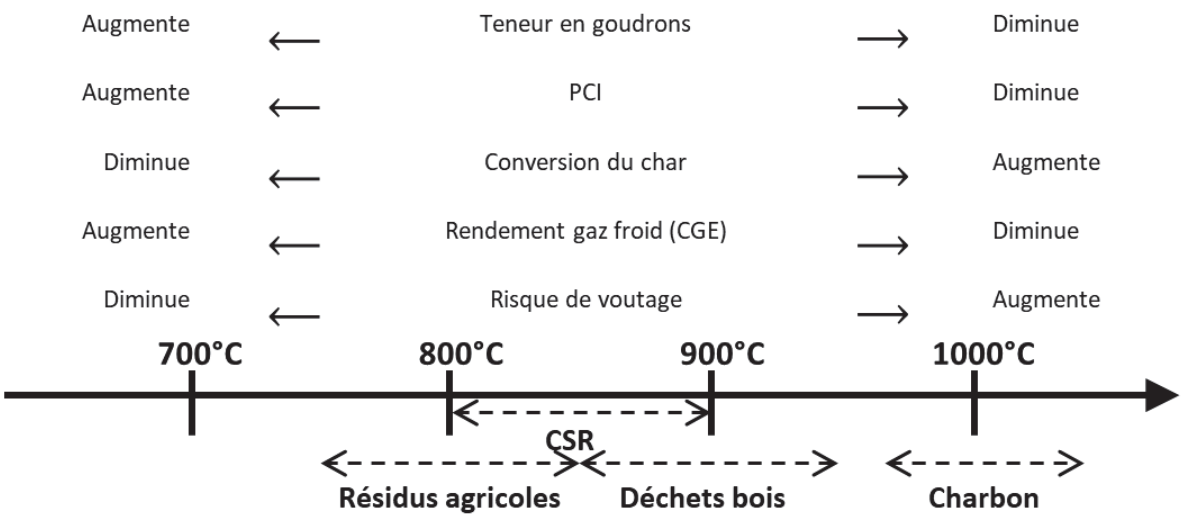

Figure 1-12 : Influence de la température sur certains paramètres de gazéification, dont la teneur en goudrons (d'après [34])

Les réactions de conversion des goudrons étant en général limitées cinétiquement, leur cinétique peut être augmentée par une augmentation de la température (comme mentionnée précédemment) ou par l'utilisation de catalyseurs [38]. Des catalyseurs peuvent être directement mélangés à la biomasse ou ajoutés au lit (dans les technologies à lit fluidisé). Ces catalyseurs, en général naturels (dolomite, olivine) ou à base de nickel (Ni/Al_2O_3), permettent également de favoriser d'autres réactions comme celle de Water Gas Shift ou le reformage à la vapeur (du CH_4, des hydrocarbures légers,…) produisant ainsi un gaz de synthèse plus riche en H_2 [17]. Le principal désavantage de ces catalyseurs est leur désactivation par dépôt de carbone (Tableau 1-8).

L'augmentation de la pression permet aussi dans une moindre mesure de réduire la teneur en goudrons ou de favoriser l'activité catalytique de certains catalyseurs [17].

1.5.3.1.2. **Type de réacteur / Conception du réacteur**

L'impact du type de réacteur sur la teneur en goudrons a été discuté partie 1.4.3. Selon les technologies de réacteur, différentes optimisations peuvent être réalisées pour diminuer la teneur en goudrons.

Dans le cas des technologies à lit fixe, les différentes étapes réactionnelles peuvent être réalisées dans des réacteurs séparés : on parle de gazéification étagée. En séparant les zones de séchage et pyrolyse des zones de combustion et réduction dans 2 réacteurs différents, Galindo et al. [39] ont observé une diminution de 87% de la teneur en goudrons (54 mg/Nm^3 en sortie) mais avec un

PCI moyen du gaz de synthèse plutôt faible (4,74 MJ/Nm^3).
L'injection de l'agent oxydant peut être répartie sur l'ensemble du réacteur (au niveau de la zone de pyrolyse et / ou de la zone de réduction), ce qui permet d'augmenter la température et de favoriser le craquage des goudrons. Striugas et al. [40] ont réparti l'air (ER = 0,21) en 3 zones (primaire : 49%, secondaire : 8,4% et tertiaire : 42,6%) sur un gazéifieur à co-courant. La teneur en goudrons est de seulement 43 mg/Nm^3 avec un PCI du gaz de 6,5 MJ/Nm^3.
Dans le cas des lits fixes à co-courant, le gaz de synthèse chargé en goudrons (après l'étape de pyrolyse) traverse le charbon à haute température (800-1000°C) avant d'être évacué, contrairement aux lits fixes à contre-courant où la teneur en goudrons est plus importante. Le charbon favorise directement le craquage in-situ des goudrons.

Pour les technologies à lit fluidisé, le media solide ajouté à la biomasse (alumine, olivine) permet de catalyser les réactions de conversion des goudrons, de même que la présence de charbon comme cité ci-dessus pour les technologies à lit fixe à co-courant.

La mise en place de ces mesures primaires ne permet pas d'atteindre les niveaux de pureté requis concernant les goudrons, à moins de dégrader significativement d'autres paramètres et donc la rentabilité (technologique et économique) du procédé. Ces mesures doivent être couplées à des méthodes dites secondaires.

1.5.3.2. Méthodes secondaires (ex-situ)

Les méthodes secondaires peuvent être distinguées en 2 catégories : les procédés qui visent à séparer les goudrons du gaz de synthèse (soit par séparation physique ou mécanique, soit par lavage), et les procédés qui visent à convertir les goudrons en gaz légers en conservant la chaleur sensible du gaz de synthèse (traitement thermique et/ou catalytique).

1.5.3.2.1. Procédés de séparation physique

Parmi les procédés de séparation physique, on distingue les méthodes en voie sèche où le gaz est traité à chaud (200-500°C) des méthodes en voie humide où le gaz est d'abord refroidi (20-60°C). Les méthodes par voie sèche (cyclones, filtres à manches, séparateurs électrostatiques ou filtres céramiques) ont été initialement développées pour le traitement des particules. A des températures proches de leur température de condensation (~ 400°C), les goudrons forment des aérosols qui peuvent être séparés du gaz comme des particules solides [41]. Ces solutions (notamment les filtres céramiques) peuvent aussi être imprégnées de catalyseurs favorisant le craquage des goudrons, et dans ce cas leur conversion en gaz incondensables.

Les méthodes par voie humide consistent à utiliser un absorbant liquide, en général des huiles, les goudrons étant peu ou pas solubles dans l'eau. L'utilisation d'eau permet essentiellement de refroidir le gaz et donc de condenser les goudrons, mais l'effluent récupéré nécessite une nouvelle étape d'épuration avant rejet. Le procédé OLGA (pour « OiL based GAs Washer ») permet de récupérer l'ensemble des goudrons avec une efficacité de 99% : d'abord les lourds par condensation (HAP > 4 cycles) et les plus légers (composés phénoliques, aromatiques légers, HAP à 2-4 cycles) par lavage à l'huile (en général à l'ester méthylique de colza) [17,31]. L'huile peut être régénérée par une étape de stripping à l'air ou à l'oxygène, ce mélange air/oxygène-goudrons devant être traité ou pouvant être réinjecté dans le gazéifieur. L'huile peut également être utilisée comme combustible dans un autre procédé. Un autre intérêt de ce système est que le gaz en sortie peut être épuré d'autres impuretés (comme HCl ou NH_3) par un simple lavage à l'eau ; cette dernière ne sera pas contaminée par les goudrons solubles, comme le phénol, qui ont été préalablement piégés dans le laveur à l'huile.
Ces procédés de séparation physiques transfèrent les goudrons dans des phases solides et/ou liquides qui nécessitent un post-traitement. Ainsi, ces méthodes, bien qu'efficaces, ne sont pas viables économiquement dans la plupart des cas [5].

Il semble pertinent de profiter des niveaux de températures encore élevées du gaz de synthèse en sortie du réacteur (500-700°C) pour opérer un reformage thermique ou catalytique des goudrons. Les efficacités de ces procédés sont en général plus élevées et les coûts opérationnels réduits [5].

1.5.3.2.2. **Craquage thermique homogène**

Le craquage thermique consiste à porter à haute température (900-1300°C) le gaz de synthèse pour convertir les longues chaînes carbonées en composés légers [17]. La conversion de ces goudrons peut aussi conduire à la formation de particules de carbones solides (coke ou suies) qu'il sera nécessaire de traiter par la suite, ou à la polymérisation de ces chaînes carbonées qui augmente le risque de condensation par la suite.
Pour atteindre ces températures importantes et également générer des radicaux intervenant dans les réactions de craquage, des travaux ont menés sur l'oxydation partielle (20% de la quantité d'air stœchiométrique) d'une partie du gaz de synthèse dans le cadre du programme EOS (Energy Research Subsidy) [42]. Pour une augmentation de la température du gaz de synthèse de 100°C, son PCI est diminué de 0,5 MJ/Nm^3. Ils en ont conclu que pour atteindre 1150°C, le CGE (Cold Gas Efficiency) est diminué de 8%.
Les techniques à plasma consistent à générer des molécules excitées, des ions, des électrons, ou

des radicaux qui peuvent initier des réactions de conversion des goudrons [17,43]. Les technologies de plasma thermique permettent de chauffer le gaz à d'importantes températures pour former ces composés, alors que le gaz est bombardé par des électrons de haute énergie dans le cas de plasma dit non thermique. Les coûts d'investissement et de fonctionnement de ces technologies restent encore élevés ce qui limite leur développement.

1.5.3.2.3. **Craquage catalytique**

La conversion des goudrons en gaz plus légers à des températures inférieures à celles mises en œuvre en craquage thermique est possible par l'utilisation de catalyseurs. Des températures plus faibles sont suffisantes du fait de la réduction de l'énergie d'activation des réactions de craquage en présence de catalyseurs. De nombreux catalyseurs ont été étudiés pour le craquage catalytique des goudrons, aussi bien d'origine minérales (les roches calcinées, les minéraux argileux ou les minéraux à base de fer) que synthétiques (les zéolithes, les catalyseurs à base de métaux de transitions, à base d'alumine activée ou de métaux alcalins / alcalino-terreux) [38,43]. Les avantages et inconvénients de ces catalyseurs pour le craquage des goudrons sont résumés Tableau 1-8. Cette thèse s'intéressant à l'élimination des goudrons sur lit de char, le comportement de ce catalyseur spécifique sera présenté dans le chapitre suivant.

Tableau 1-8 : Avantages et inconvénients des principaux catalyseurs étudiés pour le craquage des goudrons (d'après [10,38,43,44])

Catalyseur	Avantages	Inconvénients
Roches calcinées (dolomite, chaux, olivine, calcite…)	1. Peu coûteux et abondant 2. Taux de conversion élevé (95% avec la dolomite) 3. Résistant à l'attrition (pour l'olivine) 4. Utilisé comme garde de lit pour les catalyseurs plus onéreux	1. Matériau fragile, rapidement érodé en lit fluidisé 2. Activité catalytique sensible à la présence de CO_2
Minéraux argileux	1. Peu coûteux et abondant 2. Élimination aisée après contamination en goudrons	1. Activité catalytique plus faible que la dolomite 2. Peu résistant aux températures de craquage (800-850°C)
Minerais de fer	1. Peu coûteux et abondant	1. Désactivation rapide en absence de H_2 2. Activité catalytique plus faible que la dolomite
Catalyseur à base de métaux alcalins	1. Production naturelle en gazéification (cendres, char) 2. Exutoire des cendres du procédé	1. Agglomération à hautes températures 2. Activité catalytique plus faible que la dolomite
Alumine activée	1. Taux de conversion comparable à la dolomite	1. Désactivation rapide par le coke
Catalyseur à base métaux de transition	1. Élimination complète des goudrons à 900°C 2. Augmentation des taux de production de CO_2 et H_2 3. Activité catalytique élevée : catalyseurs à base de nickel 8 à 10 fois plus actif que la dolomite	1. Relativement onéreux 2. Désactivation rapide en présence de sulfures et de teneurs élevées en goudrons
Charbon	1. Peu coûteux et abondant 2. Renouvelable, co-produit de pyrogazéification 3. Taux de conversion élevé comparé à la dolomite 4. Propriétés (surface spécifique, distribution pores) modifiables par activation ou conditions de pyrolyse 5. Plus résistant que les catalyseurs solides acides (charbon neutre ou base faible) au dépôt de coke ou de métaux lourds	1. Consommation par les réactions de gazéification, approvisionnement en continu peut être nécessaire 2. Propriétés dépendantes du type de biomasse et des conditions opératoires du procédé de production

1.6. Contexte et enjeux industriels

A ce jour, l'un des freins au développement et à la fiabilisation des technologies de gazéification reste la présence de polluants et notamment des goudrons dans le gaz de synthèse. Leur condensation impacte la fiabilité du procédé par des étapes de maintenance récurrentes voire par la réduction de la durée de vie de certains équipements (tuyauterie, échangeurs, vannes, moteur…).

Cette partie présente le contexte et les enjeux industriel qui ont motivé l'entreprise Naoden à la réalisation de cette thèse Cifre.

1.6.1. Contexte industriel

NAODEN est une société française qui conçoit, fabrique et installe des centrales de production d'énergie par gazéification de déchets. NAODEN développe des solutions de petites puissances (quelques centaines de kW, voir Tableau 1-9) pour de la production décentralisée d'énergie par la valorisation locale de déchets tels que le bois de classe A (bois non traités tels que le bois de palette, de caisses, de cagettes, …), le bois de classe B (bois traités non dangereux tels que du bois d'ameublement, de démolition, de panneaux, …), les déchets verts et les CSR. Les centrales développées par NAODEN se veulent modulaires et compactes (Figure 1-13) afin d'être implantées facilement au plus proche des ressources.

Le procédé NAODEN est basé sur la technologie de lit fixe à co-courant, qui est la plus adaptée à cette gamme de puissance. Après une étape de filtration, le gaz de synthèse est valorisé dans un brûleur pour de la production de chaleur (solution NOBILIS). Une étape supplémentaire de refroidissement du gaz de synthèse, et donc de condensation des goudrons, est réalisée pour une utilisation du gaz de synthèse dans un moteur pour de la cogénération de chaleur et d'électricité (solution IMPERIUM).

Par ailleurs, le char de gazéification est aujourd'hui considéré comme un déchet et non valorisé. Sur une centrale NAODEN, ce char représente environ 5% du débit de biomasse entrant et est composé à plus de 80%m. de carbone.

Tableau 1-9 : Caractéristiques des solutions NAODEN

Solution NAODEN	Nobilis 330	Imperium 100
Puissance thermique par unité (kW)	300	160
Puissance électrique (kW)	-	90
Débit de gaz de synthèse nominal (Nm^3/h)	220	200

Figure 1-13 : Photographie d'une centrale de cogénération IMPERIUM

1.6.2. Enjeux industriels

Afin que les technologies de gazéification soient compétitives comparées aux autres voies de production de bioénergies (et surtout comparées aux énergies fossiles), il est nécessaire de développer des solutions d'élimination des goudrons simples, robustes et peu onéreuses [5].

La technologie de gazéification en lit fixe à co-courant produit un gaz de synthèse encore riche en goudrons (jusqu'à quelques dizaines de g/Nm^3, voir Tableau 1-3), et la présence in-situ de charbon ne permet donc pas une conversion suffisante des goudrons. L'ajout de catalyseurs primaires avec cette configuration de réacteur en lit fixe peut générer des problèmes d'attrition, de frittage, ou désactivation de celui-ci.

L'utilisation de catalyseurs secondaires (ex-situ) comparée à des systèmes de séparation ou de lavage semble plus adaptée afin de convertir les goudrons en composés gazeux valorisables et

perdre le moins d'énergie possible du gaz de synthèse. Par ailleurs, la valorisation du char permettra d'améliorer le rendement carbone du procédé. De plus, la réutilisation du char pour l'épuration du gaz de synthèse produit par le même procédé s'inscrit dans la vision d'économie circulaire prônée par NAODEN.

L'enjeux de cette thèse est donc de développer une solution d'épuration du gaz de synthèse en utilisant le résidu solide de gazéification.

De multiples paramètres sont à prendre en considération pour le développement d'une telle solution (Figure 1-14). Dans le cadre de cette thèse, une méthode d'épuration ex-situ a été retenue avec la conception et la mise en place d'un réacteur de conversion à lit fixe de charbon. Les autres paramètres qui influent sur l'efficacité de ce type de procédés sont les caractéristiques du charbon (propriétés texturales, surface carbonée, ...) et les conditions opératoires telles que la température, le temps de séjour, la teneur en air et en eau (Figure 1-14).

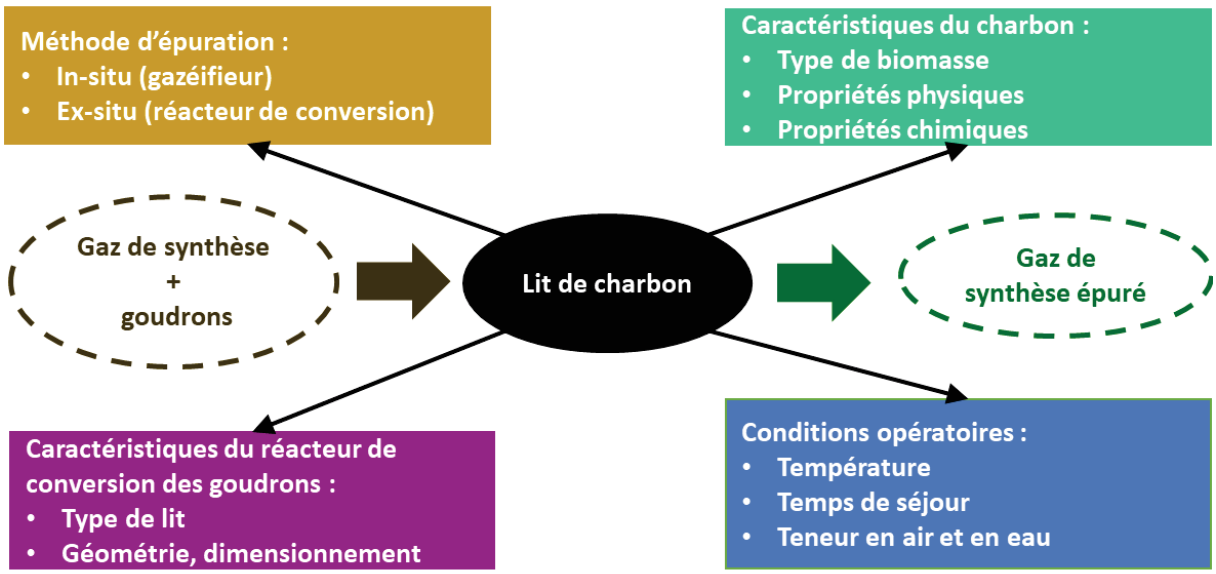

Figure 1-14 : Paramètres principaux à considérer lors du craquage catalytique sur lit de charbon (d'après [44])

Chapitre 2. Craquage des goudrons de gazéification : étude bibliographique

Ce chapitre présente les principes et mécanismes du craquage des goudrons, en présence ou non de catalyseur, et dresse une revue bibliographique des études réalisées avec des composés modèles ou des mélanges réels de goudrons.

Le craquage peut se produire en phase gaz (homogène) ou en présence d'un catalyseur (hétérogène). Par la suite, on parlera de **craquage thermique** lorsqu'il se passe en phase gazeuse dans une atmosphère inerte, et de **reformage thermique** en présence d'un gaz réactif. Si ces réactions se produisent à la surface d'un charbon (catalyseur), le terme de **craquage catalytique** est utilisé.

2.1. Craquage / Reformage thermique

2.1.1. Principe et mécanismes

Le craquage thermique des goudrons conduit à la formation de composés incondensables tels que H_2, CO, CO_2. D'après un des premiers schémas proposés par Jess [45] en 1996, les goudrons tertiaires sont dégradés par deux chemins principaux (Figure 2-1) :

- Le 1er chemin passe par la formation de molécules appelées précurseurs de suies (goudrons tertiaires, HAP, alcènes, radicaux…) qui par polymérisation puis condensation forment de la suie. Ces molécules de suies, composées principalement de carbone et d'hydrogène peuvent être vaporeformées en gaz incondensables (CO, CO_2, H_2) ;
- Le 2ème chemin passe par la formation de benzène avant sa décomposition en gaz incondensable.

Les composés monoaromatiques tels que le toluène et le xylène sont dégradés par le chemin n°2, ils sont décomposés en benzène par des réactions de déalkylation qui produisent également du CH_4. Les goudrons HAP (comme le naphtalène) sont principalement dégradés par le chemin n°1, même si du benzène peut également être formé à partir du naphtalène (chemin n°2).

Pour convertir totalement les 3 goudrons majoritaires de gazéification (benzène, toluène et naphtalène), des températures supérieures à 1000°C avec un temps de séjour de 0,5s en présence de H_2 et H_2O sont nécessaires [45] : 1000°C pour le toluène, 1300°C pour le naphtalène, 1400°C pour le benzène.

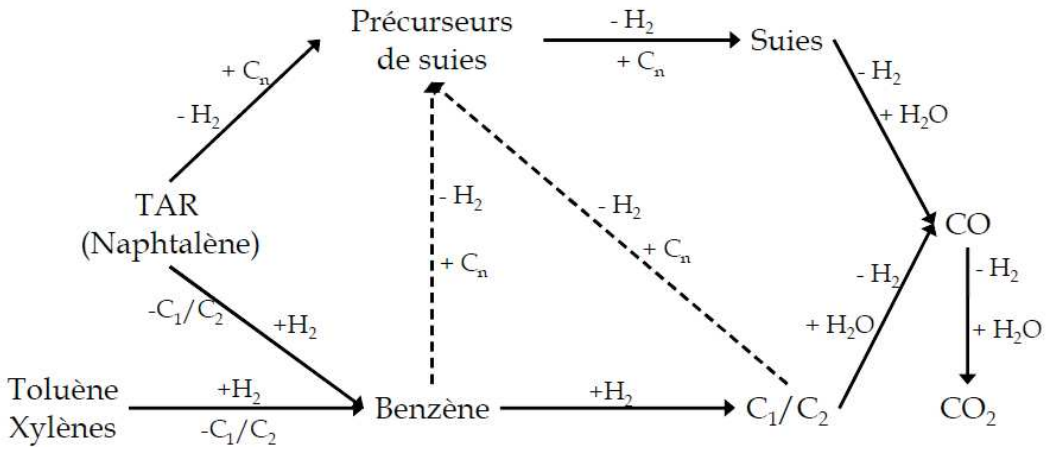

Figure 2-1 : Schéma simplifié du reformage thermique d'aromatiques en présence d'hydrogène et de vapeur d'eau [45,46]

Le reformage thermique des goudrons a aussi été étudié en présence d'air. Pour des vapeurs de pyrolyse, l'ajout d'oxygène en faible quantité favorise le craquage entre 700-1000°C. Au-delà, de teneurs en oxygène de 1%, l'impact de l'ajout d'air devient négligeable devant celui d'une augmentation de la température [47].

Le reformage à l'air est plus efficace sur les goudrons primaires que sur les composés aromatiques. La production de CO et de H_2 est favorisée (réaction de craquage), jusqu'à un certain ER (rapport entre le ratio air/biomasse réel et le ratio air/biomasse stœchiométrique), au-delà duquel c'est la combustion des gaz permanents qui est majoritaire. Wu et al. [48] ont observé cet équilibre pour un ER de 0,34 lors du craquage thermique de vapeurs de pyrolyse à 900°C avec un temps de séjour d'environ 0,2s.

2.1.2. État de l'art

De nombreuses études ont été menées sur le craquage thermique et le reformage de molécules modèles ou de vapeurs de pyrolyse. Elles sont résumées ci-dessous.

Ces études sont menées à des teneurs jusqu'à 100 fois plus élevées que les teneurs de ces mêmes composés modèles au sein d'un mélange réel de gaz de synthèse d'une technologie co-courant. Les composés modèles les plus étudiés ont été le benzène [43,49] et le naphtalène [10,50] car ce sont les composés majoritaires les plus stables retrouvés en gazéification. D'autres composés intéressants comme le phénol [10,51] ou le cyclopentadiène [10] ont été étudiés car ils peuvent être précurseurs de la formation des composés mentionnés précédemment (comme le phénol) ou intermédiaires réactionnels dans le craquage des goudrons (comme le cyclopentadiène).

2.1.2.1. Craquage / reformage thermique du phénol

Le phénol, en tant que composé secondaire, peut être précurseur de composés tertiaires. C'est pourquoi sa conversion a été étudiée largement dans la littérature. A partir de 800°C, sa conversion est rapide et très importante [10,52]. Abu El-Rub Z. [52] a observé un taux de conversion de 97%m. à 800°C. A une température de conversion de 850°C, Nitsch X. [10] a observé la formation de goudrons tertiaires (benzène, naphtalène, cyclopentadiène). Quelle que soit la composition de l'atmosphère (H_2, H_2O, CO_2 et N_2), la conversion du phénol n'est jamais totale [10]. Ces auteurs ont travaillé avec des teneurs respectives de phénol de 12 et 65 g/Nm^3.

Comme évoqué précédemment, la composition de l'atmosphère influe sur le mécanisme de conversion. En présence de H_2, Nitsch X. [10] a observé une augmentation des quantités de benzène, méthane et d'hydrocarbures légers C_2H_x, alors que la masse de carbone déposée diminue. L'ajout de vapeur d'eau entraine une légère augmentation de la teneur en CO, ce qui peut être dû à des réactions de reformage ou à la réaction de décarbonylation du phénol en cyclopentadiène (1ère réaction illustrée Figure 2-2).

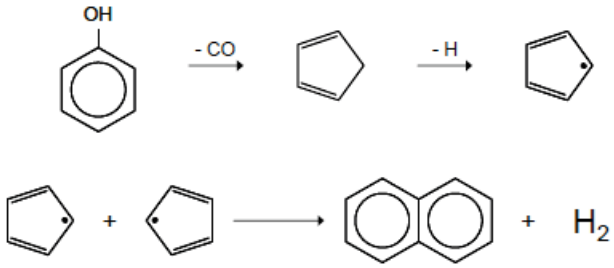

Figure 2-2 : Formation de naphtalène à partir de phénol [46]

2.1.2.2. Craquage / reformage thermique du cyclopentadiène

Le cyclopentadiène intervient dans les réactions de recombinaison et de croissance des HAP par formation du radical cyclopentadiényle [10,46]. Ce radical peut être formé à partir de benzène ou de phénol (Figure 2-2). Deux radicaux cyclopentadiényle peuvent former du naphtalène (Figure 2-2). Du phénanthrène peut également être formé par réaction d'un radical cyclopentadiényle et indényle (Figure 2-3).

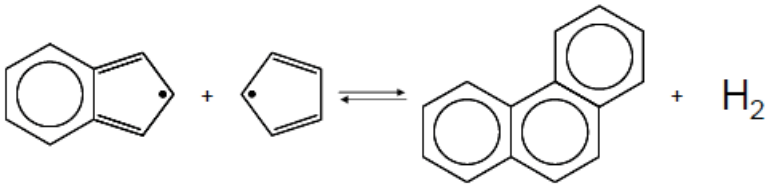

Figure 2-3 : Formation de phénanthrène à partir d'indène et de cyclopentadiène [46]

Ces deux exemples, menant à la formation de composés plus lourds puis de suies par condensation, sont inhibés en présence de H_2 comme évoqué précédemment. X.Nitsch [10] a quantifié ce phénomène en étudiant le craquage du cyclopentadiène dans différentes atmosphères.

2.1.2.3. Craquage / reformage thermique du naphtalène

En plus d'être un composé majoritaire des goudrons d'un gaz de synthèse, **le naphtalène** peut aussi être formé par craquage d'autres composés comme évoqué ci-dessus. A 850°C et pour un temps de séjour de 6s, le taux de conversion du naphtalène est de seulement 1% en présence de 20% de H_2 et 40% de H_2O [10]. Une température de 1300°C est nécessaire, à un temps de séjour de 0,5s, pour une conversion totale, également en présence de H_2 et de H_2O [45].

Afin de convertir le naphtalène à des température plus basses, Houben et al. [50] ont étudié l'oxydation partielle du naphtalène en présence d'air à 500°C. L'influence du facteur d'air λ (rapport entre le ratio gaz/air expérimental et le ratio gaz/air stœchiométrique) entre 0,2 et 0,8 a été étudié, en présence de H_2 (22,4%), CH_4 (5%) et N_2 pour le reste. Une conversion maximale de 90% a été mesurée pour λ=0,2. Pour ce facteur d'air, le naphtalène est principalement converti en benzène et en composés aromatiques monocycliques substitués. A des λ supérieurs, on retrouve des composés plus lourds de 3 à 5 cycles (réactions de polymérisation).

2.1.2.4. Craquage / reformage thermique du benzène

En tant que composé aromatique le plus léger, **le benzène** est un intermédiaire majoritaire dans la conversion des goudrons et notamment des composés monoaromatiques.
De manière générale, aucune conversion du benzène n'est observée même à 950°C, pour des temps de séjours < 0,5s [53]. Cependant, à 0,8s, la conversion est de 20% (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Résumé de craquage homogène du benzène

Source	Concentration (g/Nm^3)	Atmosphère (% vol.)	T (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion moyenne sur 1h (% m)
[53]	35	H_2 (30), CO (40), CO_2 (15), CH_4 (10), N_2 (5)	850	0,47 (avec charbon)	0
			950		0
[49]	4,5	N_2	850	0,8 (avec charbon)	3
			950		20

2.1.2.5. Craquage / reformage thermique d'un mélange réel

Les études sur des gaz modèles ont montré que leur conversion pouvait produire d'autres composés. Dans un mélange de gaz réel, la présence simultanée de tous ces composés impacte probablement leur conversion. Les études sur des **vapeurs de pyrolyse** [47,54–56] sont plus nombreuses que sur un **gaz de synthèse** [57–59] et permettent d'avoir une idée de l'impact des conditions opératoires sur certains goudrons de gazéification.

2.1.2.5.1. Craquage / reformage thermique de vapeurs de pyrolyse

Les vapeurs de pyrolyse sont principalement composées de composés primaires, qui sont formés par conversion de la biomasse en-dessous de 700°C. Ces composés sont donc non ou très peu présents en gazéification. Cependant, leur craquage / reformage thermique génère des goudrons tertiaires présents en gazéification, notamment des HAP [47,54–56] .

Pour des vapeurs de pyrolyse produites à 400°C, la conversion est négligeable à 500°C et elle passe de 13% à 600°C à 41% à 700°C pour un temps de séjour de 2s en atmosphère inerte [47]. Milhé M. [47] a montré que lors du craquage thermique à 700°C, des composés tertiaires et secondaires sont formés. Une teneur en phénol et composés aromatiques secondaires de 15% ainsi qu'une teneur en HAP de 1% sont mesurées après craquage thermique dans ces conditions.

Park et al. [54] ont observé un taux de conversion de 45% à 800°C, avec la production de HAP à 2 et 3 cycles et la diminution de composés monocycliques (Tableau 2-2).

Tableau 2-2 : Proportion relative des goudrons de pyrolyse identifiés par GC [54]

		Pyrolyse	**Craquage**		
	Température	500	600	700	800
Composés majoritaires (% aire GC)	Phénol	77,4	59,4	34,9	45,0
	Benzène	4	2,3	14,1	7,6
	Ethanone	3,1	2,0	4,7	-
	Benzofurane	-	-	0,9	4,7
	Naphtalène	-	0,8	9,6	15,2
	Dibenzofurane	-	-	-	1,6
	Fluorène	-	-	-	1,5
	Phénanthrène	-	-	-	0,9
	Anthracène	-	-	-	-
	Pyrène	-	-	-	-
Composés selon nombre de cycles (% aire GC)	1 cycle	84,5	63,6	54,6	57,2
	2 cycles	0	0,8	9,6	18,3
	≥ 3 cycles	0	0	0	0,9

Le reformage thermique par ajout d'air [55,56] et par ajout de vapeur d'eau [55] favorise la conversion des vapeurs de pyrolyse en comparaison du craquage thermique. Les taux de conversion sont les plus importants pour des ratios ER = 0,4 et S/B= 3 (Figure 2-4). Pour un ER de 0,2 ou un ratio S/B de 1, les taux de conversion des vapeurs de pyrolyse ne semblent pas améliorés par rapport au craquage thermique. Cette Figure 2-4 représente la masse totale de goudrons déterminée par pesée ramenée à la masse de biomasse en entrée du réacteur de pyrolyse pour les différentes configurations étudiées.

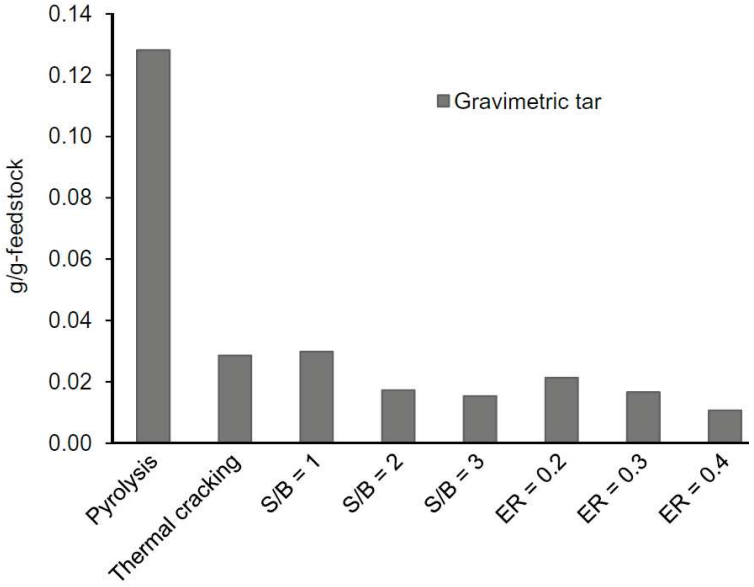

Figure 2-4 : Influence du ratio S/B et ER sur la conversion globale des goudrons de pyrolyse à 800°C [55]

L'ajout d'air [55,56] et d'eau [55], malgré une conversion des goudrons au global, génère des goudrons de gazéification : des composés tertiaires monocycliques (benzène, toluène, xylène, styrène) et des HAP (indène, naphtalène, phénanthrène, anthracène). La teneur de l'ensemble de ces goudrons est augmentée par craquage et reformage thermique, pour l'ensemble des ratio ER et S/B étudiés (Figure 2-5). Ahrenfeldt et al. [56] ont aussi observé une production de HAP et notamment naphtalène par reformage à l'air au-delà de 900°C. L'augmentation du ratio S/B augmente la teneur de l'ensemble des goudrons tertiaires sauf celle du naphtalène et du benzène. Le benzène, qui n'est pas du tout observé dans les vapeurs de pyrolyse, est le composé le plus produit par craquage thermique.

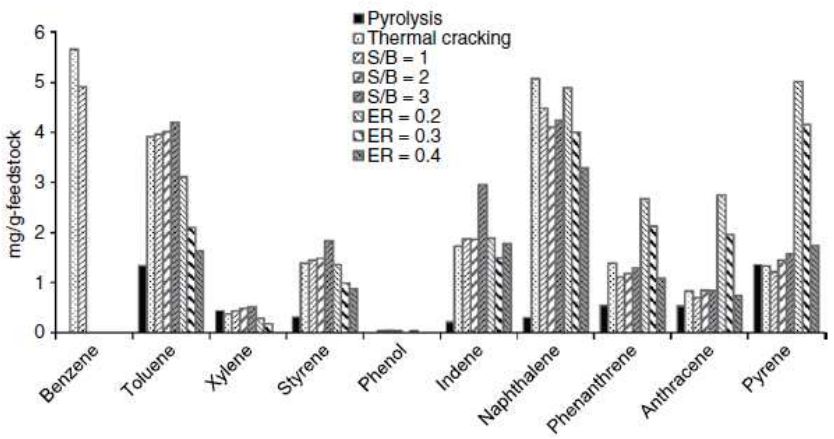

Figure 2-5 : Influence du ratio S/B et ER sur les concentration des goudrons à 800°C [55]

Le craquage et le reformage thermique augmentent les teneurs de tous les incondensables (Figure 2-6). Par rapport au craquage thermique, l'ajout de vapeur d'eau augmente les teneurs en H_2 et CO_2 et diminue la teneur en CO ce qui est dû à la réaction de Water-Gas Shift (WGS). Lors du reformage à l'air, la meilleure qualité de gaz (meilleur PCI) est observée pour un ER de 0,2.

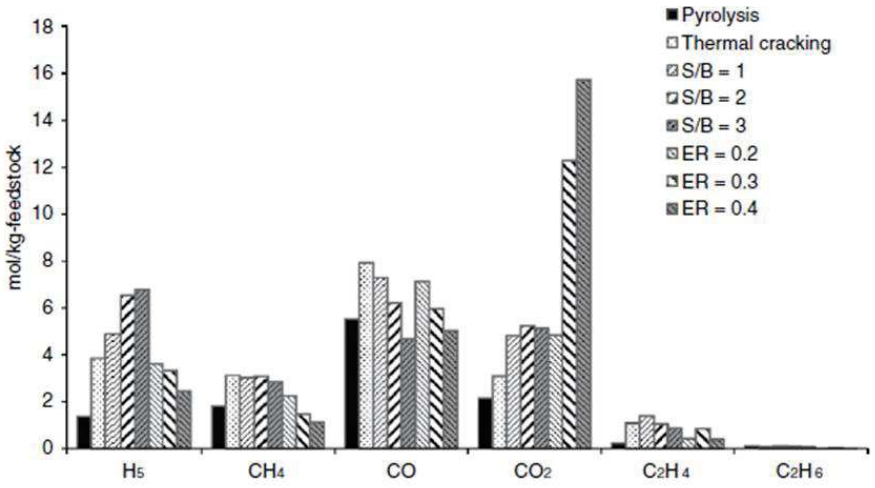

Figure 2-6 : Influence du ratio S/B et ER sur les teneurs en incondensables à 800°C [55]

Le craquage et le reformage thermique de vapeurs de pyrolyse génère les goudrons rencontrés majoritairement en gazéification. Ces études apportent des informations sur les différents mécanismes mis en jeux, avec notamment la formation d'autres goudrons, soit des molécules monoaromatiques par des réactions de déalkylation soit des HAP par polymérisation qui peuvent être précurseurs de suies. Ces études montrent néanmoins leurs limites pour conclure sur le choix de conditions opératoires optimales pour la conversion de goudrons de gazéification.

2.1.2.5.2. **Craquage / reformage thermique de gaz de synthèse**

Les études sur la conversion d'un mélange de goudrons concernent des **gaz de synthèse** produits par des technologies de gazéification à lit fluidisé [57–60]. Des températures au-delà de 1000°C et des temps de séjour de l'ordre de 4 à 5s semblent nécessaires pour une conversion totale d'un mélange réel de goudrons (Figure 2-7). L'influence de la température est significative de 715°C à 950°C avec un taux de conversion qui augmente de respectivement 16% à 66% [58]. La conversion se stabilise ensuite à 50% de 950°C à 1020°C. Rabou et al. [57] ont observé un taux de conversion de 97% pour un temps de séjour de 4s à 1150°C.

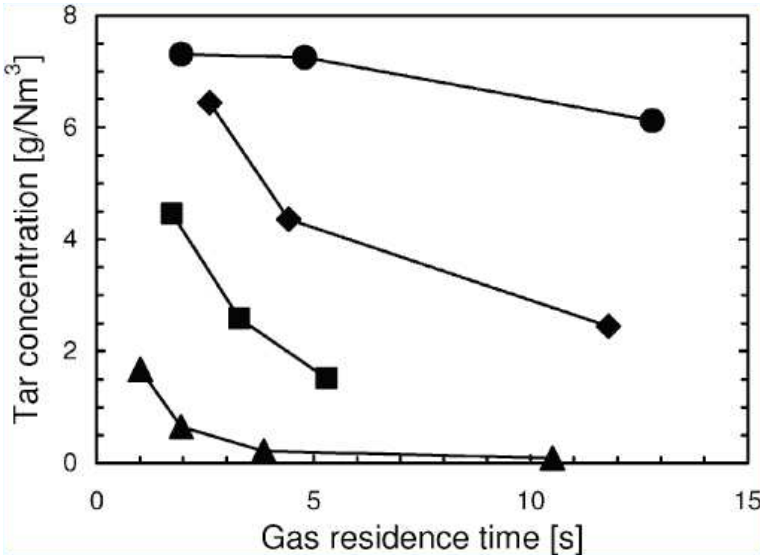

Figure 2-7 : Impact de la température et du temps de séjour en craquage homogène sur la teneur globale en goudrons : 900°C (●), 1000°C (◆), 1075°C (■), 1150°C (▲) [57]

En-dessous de 950°C, la formation de radicaux par des réactions de décarboxylation / déalkylation est favorisée. Palla Assima et al. [58] ont observé une augmentation du ratio phénol/naphtalène de 63% (794°C) à 99% (915°C). En-dessous de 950°C, le reformage thermique concerne majoritairement les composés secondaires (phénol, crésol, xylénol) et les composés tertiaires légers qui sont convertis en naphtalène par réaction de décarboxylation (mécanisme Figure 2-2) voire en anthracène ou pyrène [60]. Fuentes-Cano et al. [59] ont observé à 850°C une augmentation de la teneur en benzène de 5,6 à 6,3 g/Nm^3, et une légère diminution pour les teneurs des autres composés monoaromatiques et des HAP. Pour des températures de reformage au-delà de 950°C, le mécanisme de conversion est différent avec une augmentation des composés à plus de 4 cycles (Figure 2-8) pouvant aller jusqu'à la formation de suies [57]. A 1150°C, le toluène est totalement converti et le benzène est encore présent à une teneur de 10%.

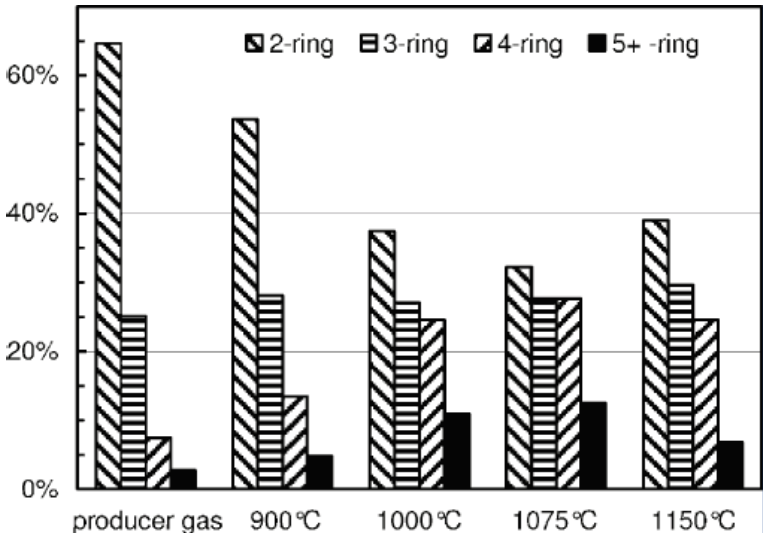

Figure 2-8 : Sélectivité du craquage thermique sur les composés aromatiques de 2 à 5 cycles selon la température [57]

Les taux de conversion de mélanges réels par craquage et reformage thermique sont résumés Tableau 2-3.

Tableau 2-3 : Résultats du craquage homogène mélanges réels : vapeurs de pyrolyse ([47,54–56]) et gaz de synthèse [57–59]

Source	Concentration initiale / rendement	Atmosphère	T (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion (% m)
[47]	56 %m	N_2	600 700	2	13 41
[54]	24,8%m	N_2	800		45
[55]	0,13 (g goudrons / g biomasse)	N_2 H_2O Air (ER=0,2) Air (ER=0,4)	800		78 77-85 80 92
[56]	220 (g/kg bois sec)	N_2 Air (λ=0,4) Air (λ=0,11) Air (λ=0,44)	800 1050	1,7 1,7	88 99 89 97
[58]		Syngas	795 915	1,4 0,7	16 66
[57]		Syngas	1075 1150	5 1 4	80 80 97
[59]	7 g/Nm³	H_2 (17,7), CO (8,9), CO_2 (8,5), CH_4 (3,2), N_2 (12,1) H_2O (49,7)	850	0,38	Négligeable
[60]	21 g/Nm³	H_2 (5,4), CO (13,4), CO_2 (18,9), CH_4 (3,7), N_2 (58,6) H_2O (49,7)	800	2,8	21

2.1.2.6. Résumé du craquage / reformage thermique

Pour un temps de séjour de 2s, l'efficacité de conversion des vapeurs de pyrolyse est de 13% à 600°C, 40% à 700°C et 45% à 800°C. A 800°C, l'ajout d'atmosphère réactive (vapeur, air) permet d'atteindre une efficacité supérieure à 90%. La conversion des vapeurs de pyrolyse mène à la formation de goudrons tertiaires présents en gazéification.

Le phénol, qui est converti à 90% à 850°C, est un composé précurseur de la formation d'autres goudrons comme le benzène, le naphtalène, le toluène ou le cyclopentadiène. Le naphtalène n'est pas converti par craquage homogène à 850°C (efficacité de conversion < 1%).

Concernant la conversion du gaz de synthèse réel, les quelques études réalisées confirment que des températures (1075-1150°C) et / ou des temps de séjour (4-5s) élevés sont nécessaires pour avoir des efficacités de conversion supérieures à 80%.

2.2. Craquage catalytique sur lit de charbon

Le craquage catalytique consiste en l'utilisation d'un catalyseur permettant de convertir les goudrons à des températures inférieures à celles mises en œuvre lors du craquage thermique. Ces réactions ont lieu à des températures généralement inférieures à 900°C, par la diminution des énergies d'activation des différentes réactions en présence du catalyseur.

2.2.1. Principe et mécanismes

2.2.1.1. Phénomènes d'adsorption

Lors du craquage hétérogène, le terme d'adsorption désigne le phénomène de fixation de molécules issues d'une phase gaz (adsorbat) sur la surface d'un solide (adsorbant). Deux types d'adsorption sont à distinguer car ils mettent en jeu des liaisons de natures différentes. Les caractéristiques qui différencient ces deux phénomènes sont listées dans le Tableau 2-4.

Tableau 2-4 : Caractéristiques des deux types d'adsorption

	Physisorption	**Chimisorption**
Type de liaisons gaz / solide	Liaisons faibles, type van der Waals	Liaison covalente
Type de phénomène	Exothermique et réversible	Exothermique et irréversible
Couches d'adsorption	Plusieurs couches d'adsorption possibles	Adsorption monocouche
Énergie	Interactions physiques : 5-10 kJ/mol	Énergie d'activation comparable à une liaison chimique : 70 kJ/mol pour des molécules et de 100-400 kJ/mol pour des atomes

Le procédé d'adsorption / désorption se déroule en 7 étapes (Figure 2-9) :

- Diffusion externe (1) : transfert des réactifs jusqu'au voisinage de la surface externe
- Diffusion interne (2) : transfert dans les pores
- Adsorption (3) : fixation à la surface de l'adsorbant, à la paroi des pores (sites actifs)
- Réaction (4) et désorption des produits (5)
- Diffusion interne (6) puis externe (7)

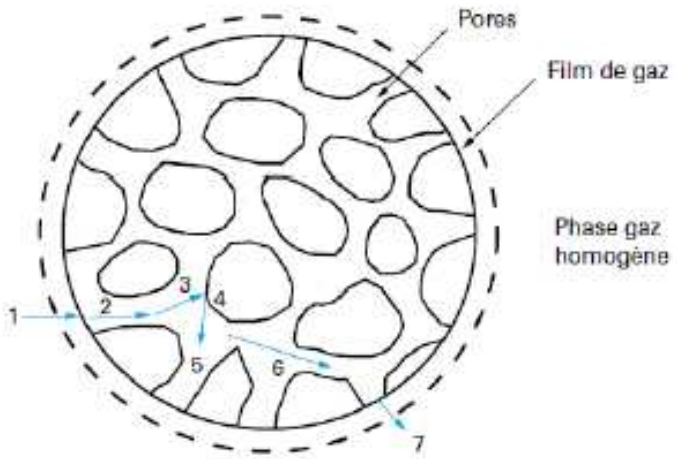

Figure 2-9 : Étapes du procédé d'adsorption [43]

L'étape 1 dépend du procédé contrairement aux étapes 2, 3 et 4 qui dépendent uniquement du catalyseur (diamètre des particules, diamètres des pores, porosité interne…).

Les composés aromatiques (composés cycliques plans comprenant 4n+2 électrons délocalisés, c'est-à-dire la majorité des goudrons) sont stables du fait des liaisons π entre atomes de carbone de leurs cycles. Cet effet est amplifié suivant le nombre de cycles, d'où leur stabilité au reformage thermique [61]. Dans le cas des goudrons, l'adsorption physique se produit plutôt à des températures inférieures à 250°C. Au-delà, à partir de 500-600°C, des réactions chimiques avec la surface du charbon (chimisorption) ont lieu [61].

2.2.1.2. Description des mécanismes

Différents auteurs ont proposé des mécanismes détaillés lors de l'utilisation de charbon comme catalyseur pour le craquage des goudrons [62–64]. Lors du craquage catalytique sur lit de charbon, il se produit à la fois des réactions de reformage homogène et hétérogène à la surface du charbon qui sont décrites par la suite.

Les goudrons et les gaz réactifs peuvent se dissocier par interactions avec la surface du charbon et former des radicaux.

Soit ces radicaux sont désorbés et interagissent entre eux, en phase homogène, pour former des composés plus légers, des chaînes carbonées plus légères (C_1/C_2), des gaz incondensables (CO, H_2) ou du coke comme détaillé partie 2.1.1 (Figure 2-10).

Soit les goudrons sont adsorbés à la surface du charbon pour former du carbone, ou bien les radicaux de goudrons polymérisent, grossissent puis condensent à la surface du charbon pour former de la suie (par le mécanisme HACA par exemple qui est décrit partie 2.2.1.2.2) (Figure

2-10). Cette suie, principalement composée de carbone et d'hydrogène, peut ensuite subir des réactions hétérogènes de gazéification, selon l'atmosphère présente.

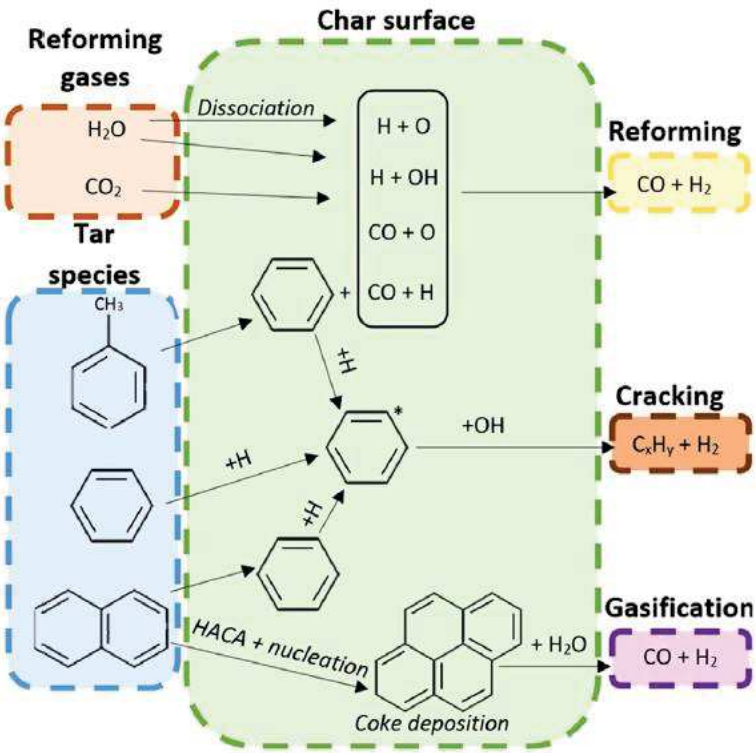

Figure 2-10 : Mécanisme simplifié de craquage catalytique à la surface de charbon [63]

2.2.1.2.1. **Mécanisme de reformage homogène en présence de charbon**

Les goudrons adsorbés réagissent avec les groupes fonctionnels à la surface du charbon. Les gaz de reformage (H_2O, CO_2) ou le H_2 présent dans le gaz de synthèse se dissocient à la surface du charbon pour former des radicaux / groupes H-, OH- ou O-. Les goudrons peuvent également se dissocier à la surface du charbon et former des radicaux par dissociation de leurs liaisons C-C. Ces chaines carbonées (goudrons, radicaux) subissent des réactions homogènes de reformage à la vapeur d'eau ou au CO_2.

Ce mécanisme peut mener à la formation d'autres goudrons. En présence de charbon, les goudrons substitués de groupements alkyl- ou d'hétéroatomes vont préférentiellement former d'autres goudrons aromatiques par des réactions de déalkylation (benzène à partir de toluène par exemple) ou de décarbonylation (naphtalène à partir de phénol, Figure 2-2) [65,66]. Du coke peut aussi être formé par agglomération de HAP ou de composés plus légers comme le benzène (Figure 2-11).

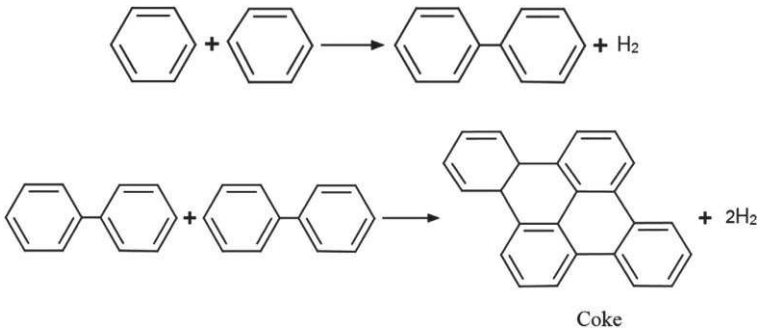

Figure 2-11 : Mécanisme de formation de coke par reformage homogène du benzène [63]

2.2.1.2.2. **Mécanisme de reformage hétérogène en présence de charbon**

Le craquage hétérogène se déroule en 2 étapes :

(1) Les goudrons sont d'abord adsorbés sur les sites actifs à la surface du charbon et décomposés, entrainant la formation de carbone ($C_xH_y \rightarrow C + \left(\frac{y}{2}\right) H_2$). Des composés dit « précurseurs de suies » peuvent apparaitre par réactions de polymérisation, puis condenser pour former des suies. Cette formation de suie se produit par interactions des HAP avec les radicaux H- présents à la surface du charbon. De plus en plus de suie est formée et la surface carbonée, contenant des radicaux, augmente. Ce qui explique que le dépôt de suie est donc favorisé par les HAP à plus grosse masse moléculaire. De la suie peut être aussi formée par le mécanisme HACA (Abstraction d'Hydrogène et Addition d'aCétylène) : un atome d'hydrogène est retiré d'un composé aromatique pour former un radical, et un acétylène (C_2H_2) est ajouté au site libre. Le mécanisme se répète, jusqu'à la formation de longues chaines carbonées. Par exemple, à partir du benzène, sont formés du naphtalène, du phénanthrène puis du pyrène, … (Figure 2-12). Ces HAP s'agglomèrent et finissent par condenser en particules appelée suie.

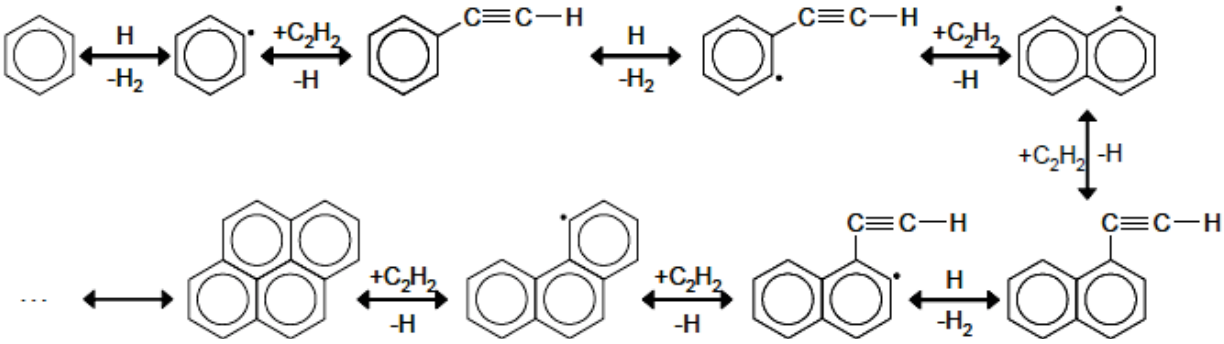

Figure 2-12 : Exemple du mécanisme HACA (Hydrogen-Abstraction/Carbon-Addition) avec le benzène [46]

(2) Le coke produit réagit avec l'atmosphère de reformage (H_2O, CO_2) pour former du H_2 et du CO via les réactions de gazéification à la vapeur d'eau et la réaction de Boudouard. Si les réactions de gazéification ne sont pas thermodynamiquement favorisées, un phénomène de nucléation (formation de petites particules solides par colissions de HAP) peut former de la suie supplémentaire [46,63] comme le montre la Figure 2-13. Cette génération de suie favorise de nouveaux les réactions de craquage catalytique.

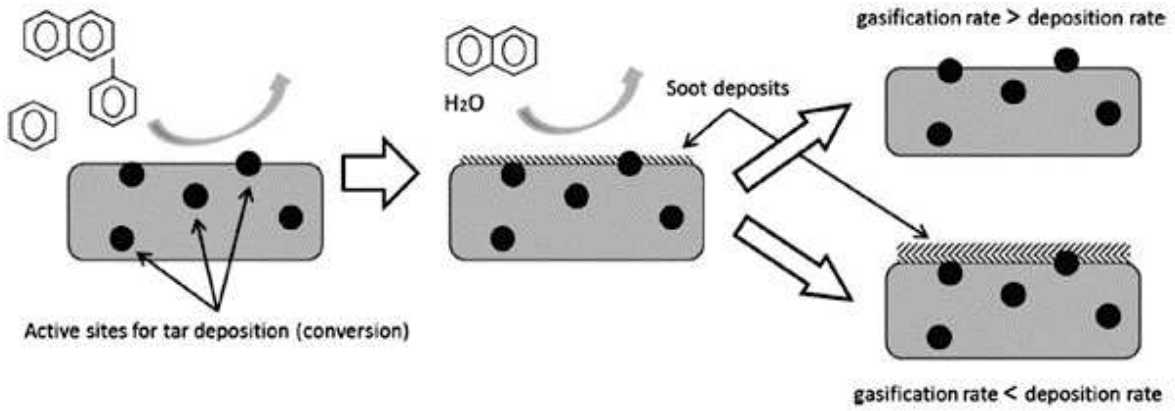

Figure 2-13 : Compétition entre la vitesse de gazéification et le dépôt de coke [67]

Les HAP sont majoritairement dégradés par dépôt de suie contrairement aux composés monocycliques et aux goudrons plus légers qui le sont davantage par reformage homogène [63].
Le mécanisme de craquage dépend de la nature des goudrons. Par exemple, dans un procédé à basse température (400-500°C), les goudrons étant composés de goudrons secondaires, la conversion homogène sera favorisée. La formation de coke et de suie à partir des composés aromatiques ou HAP par réactions hétérogène est favorisée à des températures plus élevées, au-delà de 650°C [68,69]. A 650°C sur lit de charbon, par exemple, l'éthylbenzène est converti en toluène, benzène, styrène, éthylène, CO_2, CO et H_2 et du coke [70].
Pour des températures comprises entre 700 et 900°C, l'efficacité des liaisons covalentes entre le charbon et des composés aromatiques augmente avec le nombre de cycles : benzène < naphtalène < phénanthrène et pyrène [69,71].

2.2.1.3. Influence des propriétés du charbon

Cette partie traite des propriétés physico-chimiques des charbons qui en font un catalyseur intéressant pour l'épuration des goudrons, performant et peu onéreux.

2.2.1.3.1. **Rôle de la structure poreuse du charbon**

La porosité des charbons peut varier des micropores (< 2 nm) aux mésopores (entre 2 et 50 nm) et macropores (> 50 nm). La dimension de ces classes de pores repose sur le diamètre des pores dont la géométrie est variable, d'autant plus pour les charbons.

La notion de surface spécifique est souvent utilisée pour caractériser ce type de matériaux ; elle correspond à la surface développée par l'ensemble des pores par unité de masse de solide. La surface spécifique des charbons et la distribution de la taille de pores dépendent des conditions opératoires de production : type de biomasse, vitesse de chauffe et température finale de pyrolyse (Tableau 2-5). Les charbons issus de pyrolyse de biomasse ont en général des surfaces spécifiques faibles comparées à celles des charbons actifs (charbons issus de pyrolyse activés chimiquement par un solvant ou physiquement à l'H_2O et / ou au CO_2) qui peuvent facilement dépasser les 1000 m^2/g.

Tableau 2-5 : Propriétés texturales de charbons issus de pyrolyse de biomasse (nc : non communiqué)[43]

Biomasse	**T pyrolyse (°C)**	**Surface spécifique (m^2/g)**	**V micropores (cm^3/g)**	**V mésopores (cm^3/g)**
Bois de pin	450	1	nc	nc
	750	375	nc	nc
	1000	3,52	nc	nc
Bois de pin	350	136	nc	nc
	500		nc	nc
Bois de hêtre	700	430	0,15	0,06

Du fait de ces propriétés, le charbon peut aussi être utilisé comme support catalytique. Les mésopores et macropores facilitent la dispersion de métaux, mais aussi la diffusion des réactifs à la surface interne (Figure 2-14) [62,72]. Le volume de micropore et la surface spécifique diminuent avec la durée du craquage, alors que le volume de mésopores reste constant [69,73]. Ce résultat montre que le dépôt de carbone se produit au niveau des micropores, qui jouent le rôle de sites actifs.

La porosité du charbon peut être développée par la présence de H_2O et CO_2 dans le gaz de synthèse. L'eau permet le développement de l'ensemble des porosités (micro, méso et macro-porosité), contrairement au CO_2 qui développe seulement la microporosité. Cette activation physique a lieu entre 700-1000 °C [43].

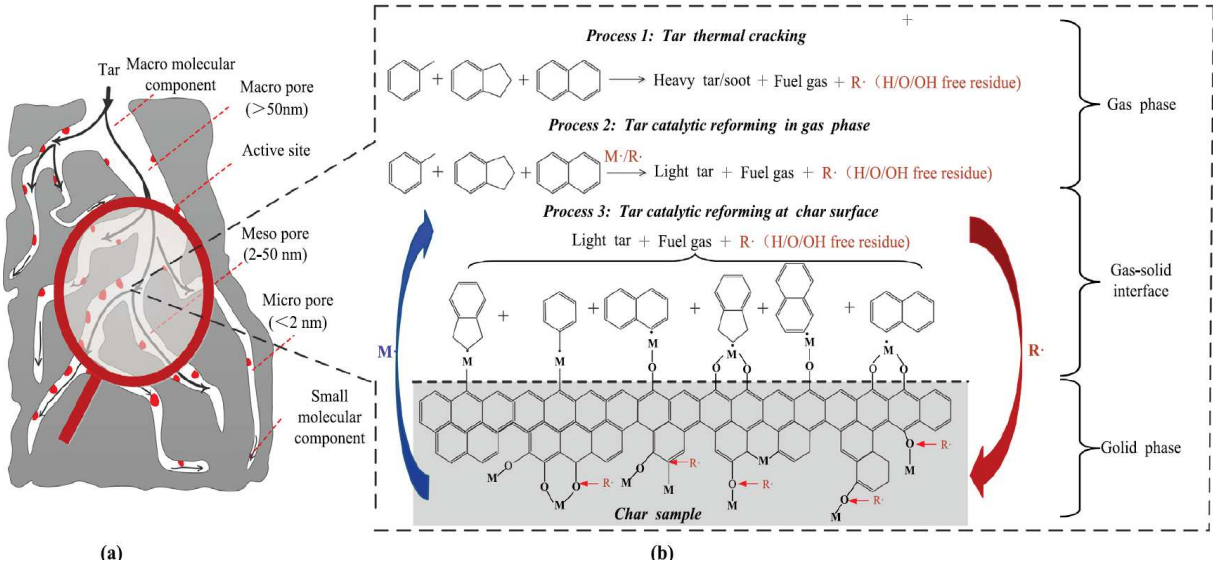

Figure 2-14 : Rôle des macropores/mésopores/micropores des catalyseurs supportés sur du carbone [62]

2.2.1.3.2. **Rôle des espèces minérales**

La présence de métaux (Fe, Al…), d'alcalins (Na, K), d'alcalinoterreux (Mg, Ca) favorisent le reformage catalytique, s'ils sont dispersés sur les sites actifs accessibles du charbon. Ces sites actifs (CaO, MgO, Na_2O, Fe_2O_3…) permettent la formation de goudrons plus légers, de gaz incondensables ou de nouveaux radicaux. Certains des radicaux formés à partir de goudrons ($R^{\cdot}$) pénètrent dans la structure du charbon et réagissent avec ces oxydes métalliques [62]. Des radicaux métalliques ($M^{\cdot}$) sont générés et peuvent ainsi interagir avec les goudrons en phase gazeuse (Figure 2-14).

Par exemple, la présence de Fe favorise la conversion du naphtalène [52]. Il en est de même pour des charbons provenant de pailles de riz, qui ont des teneurs significatives en K et Ca [74,75]. Le potassium intervient dans le craquage en molécules plus légères, alors que la calcium joue un rôle dans le dépôt de carbone à la surface du charbon (cokéfaction) [75]. Hervy et al. [70,76] ont observé le meilleur rendement de conversion de l'éthylbenzène pour le charbon ayant la teneur en cendres la plus importante (Ca, P, Al et K). Zeng et al. [62] ont montré que l'activité catalytique des charbons est favorisée par imprégnation d'oxyde métallique par ordre d'efficacité suivant : $Na_2O > Fe_2O_3 > CaO > MgO$.

Néanmoins certaines espèces minérales peuvent inhiber l'activité catalytique. Par exemple, le phosphore (P) peut fondre à 800°C et encapsuler le potassium [53]. De plus, des études ont montré que les cendres de biomasses pouvaient avoir une activité catalytique moins importante que du charbon [77–79]. Ce qui montre que la structure carbonée joue également un rôle clé dans l'activité catalytique du charbon. La structure poreuse du charbon permet une meilleure répartition et accessibilité des espèces minérales.

L'activité des sites métalliques peut être favorisée par réduction à l'H_2. Contrairement à la vapeur d'eau et au CO_2 qui eux peuvent oxyder les sites métalliques [43].

2.2.1.3.3. **Rôle des groupes oxygénés**

Les groupes fonctionnels N- et O- (tels que NH_2/OH, C=O, C-O) présents à la surface du charbon peuvent interagir pour former des liaisons avec les goudrons. Les groupes OH, C-O et C=O forment des liaisons hydrogènes.

Les groupes hydroxyles (-OH) sont des donneurs d'électrons qui interagissent avec les cycles aromatiques ; ces cycles deviennent riches en électron π. Les cycles aromatiques s'adsorbent et forment une multicouche grâce aux liaisons d'empilement π-π*. Plus l'adsorption de ces cycles aromatiques est grande, plus les réactions de craquage sont favorisées [63,80].

Des études ont mis en évidence ces interactions avec le phénol [61,71] (Figure 2-15) ou avec l'éthylbenzène [70]. Ces groupes fonctionnels étant instables, ils peuvent se décomposer et former des sites libres (carbones insaturés) qui peuvent catalyser des réactions de craquages des goudrons [70,81].

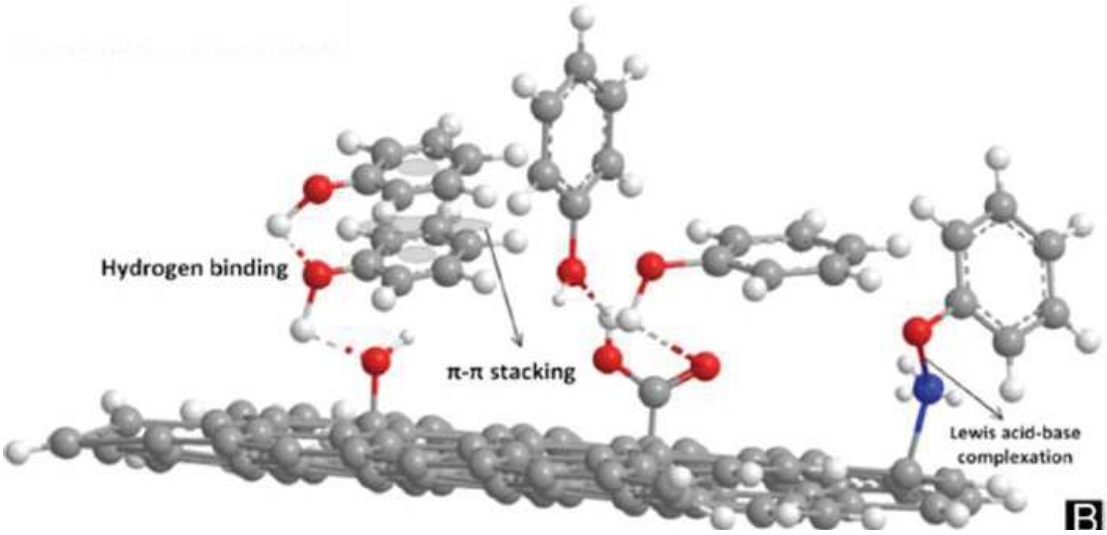

Figure 2-15 : Interactions de chimisorption entre le phénol et la surface du charbon [82]

2.2.2. État de l'art

Comme pour le craquage thermique, de nombreuses études se sont d'abord intéressées à des composés pris individuellement afin de mieux comprendre les phénomènes. De nombreuses études se sont intéressées aux composés majoritaires en gazéification tels que le naphtalène [52,67,73,83], le toluène [67,84–87] et le benzène [43,88]. Nous avons également rapporté quelques études sur le phénol qui est le composé secondaire principal et qui peut être précurseur d'autres composés lors de sa conversion [10,52].

Par la suite, des études de craquage catalytique de vapeurs de pyrolyse [47,54] et de gaz de synthèse réel [52,58–60,89] sur un lit de charbon sont résumées afin de déterminer les conditions opératoires pour notre étude expérimentale.

2.2.2.1. Craquage catalytique du naphtalène

Plusieurs auteurs [52,59] ont observé la désactivation du charbon par dépôt de coke lors du craquage catalytique du **naphtalène**. Une température de 900°C permet à la fois la conversion totale du naphtalène [52,90] et un maintien de l'activité catalytique du charbon. Au bout de 8h de temps de contact et pour un temps de séjour de 1,2s, le taux de conversion passe de 94% à 80% à 750°C alors qu'il est constamment de 99% à 900°C [52]. Le même constat est rapporté par Di Gregorio et al. [90] avec un taux de conversion plus faible de 42% à 750°C. Abu El Rub Z. [52] a observé ce phénomène de désactivation par dépôt de coke puis réactivation à 850°C avec un taux minimal de conversion du naphtalène au bout de 1h. Dans ces conditions (850°C et 2,4s), les réactions de gazéification prédominent sur le dépôt de coke avec une augmentation linéaire du taux de consommation du carbone pendant 6h.

En étudiant la conversion du naphtalène sur 3 charbons de propriétés texturales différentes (Tableau 2-6), Di Gregorio et al. [83] ont observé des taux de conversion initiaux ainsi que des comportements, vis-à-vis de la désactivation, différents. Un compromis est nécessaire entre volume de pores, volume de micropores et diamètre moyen des pores pour permettre une conversion efficace (micropore) sans limitation diffusionnelle (présence de mésopore). Le charbon avec la surface spécifique, le volume de pores ainsi que le diamètre moyen des pores les plus élevés (AC3) présente le plus faible taux de conversion après 1h. Le charbon (AC1) avec la surface spécifique intermédiaire et le plus petit diamètre moyen de pores (66 nm) présente un taux de conversion total pendant 4h.

Tableau 2-6 : Propriétés physiques de 3 charbons actifs [83]

	AC1	**AC2**	**AC3**
Surface BET (m^2/g)	740,2	434,1	947,9
Volume pores (mm^3/g)	494,7	274,6	553,6
Volume micropores (mm^3/g)	112,9	193,9	47,7
Diamètre moyen des pores (nm)	66,9	146,2	569,3

En présence d'un catalyseur solide, la conversion n'est pas seulement contrôlée par la cinétique mais peut être limitée par les diffusions internes ou externes. Certains auteurs [52] ont montré que le taux de conversion du naphtalène est limité cinétiquement à 750°C puisque la variation des tailles de particules de charbon (de 500 à 1100µm) n'a pas d'impact.

Les résultats des différentes études menées sur le craquage du naphtalène sur lit de charbon sont résumés dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 : Synthèse du craquage hétérogène du naphtalène sur lit de charbon

Source	**Concentration initiale (g/Nm^3)**	**Charbon**	**Atmosphère (% vol.)**	**T (°C)**	**Temps de séjour (s)**	**Conversion (% m)**	**Durée de l'essai (h)**
[52]	90		CO_2 (6), H_2O (10), N_2 (84)	900	0,3	73,7	
						94,4	
						99,6	
	10-20		CO (6), CO_2 (10), H_2O (7), H_2(4), CH_4 (2,4), N_2 (70,6)	900	1,2	99	
				750		95	
				750		80	8
[91]	25,2		Ar	700		58	
				800		77	
[83]			N_2	750	n.c	42	1
				900		100	1
	87,5	AC1		850		100	1
		AC2				92	1
		AC3				83,3	1
	177	AC1				100	1
		AC2				93,3	1
		AC3				83,2	1
		AC1				100	3 - 4
		AC2				84,8	3 - 4
		AC3				90,5	3
		AC3				86,9	4
[73]	0,57	N_2		850	0,19	93-15	

2.2.2.2. Craquage catalytique du benzène

Souvent non classé comme un goudron, moins d'études sont disponibles pour le **benzène**. Il est néanmoins le composé aromatique monosubstitué avec la température de condensation la plus basse, et donc le composé tertiaire le plus réfractaire. L'ajout de vapeur d'eau ou l'activation de charbon est nécessaire pour convertir le benzène [43,88]. Avec un charbon produit par pyrolyse de déchets alimentaires et boues (donc riche en minéraux) puis activé à la vapeur, un taux de conversion de 82% peut être atteint [43]. Au-delà d'une certaine température et / ou teneur en eau, ces conditions sont trop favorables à la gazéification du charbon et moins au craquage catalytique du benzène [49,88]. Morgalla et al. [88] ont observé qu'à partir de 1100°C et de 27% de teneur en eau, la conversion en benzène diminuait comparée à celle obtenue à 1000°C ou avec de plus faibles teneurs en eau.

Les résultats des études du craquage du benzène sur lit de charbon sont présentés Tableau 2-8.

Tableau 2-8 : Synthèse du craquage du benzène sur lit de charbon (AC_10 : charbon actif à 10 g/Nm³, BC : charbon de barbecue ; ac.FW/CFS : charbon actif de déchets alimentaires et boues, c.FW/CFS : charbon de déchets alimentaires et boues ; ac.UWP : charbon actif de bois de palette)

Source	Concentration initiale (g/Nm³)	Charbon	Atmosphère (% vol.)	T (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion (% m)	Durée de l'essai (min)
[88]	5	AC_10	N_2 (77), H_2O (15), H_2(8)	900	0,06	40	
		AC_5-15	H_2O (13,5)	900	0,06	20-25	
		AC_5-15		1000		25	
		AC_20-30		1000		60-65	
		AC_5-15		1100	0,05	25	
		AC_20-30		1100		45	
		AC_35-45		1100		45	
		BC_10		900	0,06	<5	
		BC_30-35	H_2O (27)	900	0,06	18	
		BC_30-35		1100	0,05	55	
[49]	4,5	Pyrolyse		850		5 à 12%	60
		Activé				42 à 60%	60
		Pyrolyse		950		15 à 30%	60
		Activé				42 à 52%	60
[53]	35	ac. FW/CFS	H_2 (30), CO (40), CO_2 (15), CH_4 (10), N_2 (5)	850	0,47	82	60
		c. FW/CFS				46,2	60
		ac.UWP				36	60

2.2.2.3. Craquage catalytique du toluène

L'étude du **toluène** seul montre qu'il peut aussi être précurseur de production de benzène. Plusieurs auteurs [85,86] ont observé une compétition entre la formation de benzène et de coke lors du craquage du toluène. Dès que le dépôt de coke n'est plus favorisé du fait du bouchage des pores par cokéfaction, la formation de benzène est plus importante. Des conditions opératoires favorables à la gazéification du coke sont nécessaires lors du craquage catalytique du toluène.

Ce mécanisme de formation du coke est confirmé par Ravenni et al. [92] qui ont observé majoritairement du H_2 lors de la conversion du toluène à 800°C. La décomposition du toluène en benzène et CH_4 semble donc favorisée à partir de 850°C et favorisée avec le bouchage des pores du char.

De plus, la présence d'un gaz de synthèse défavorise la conversion du toluène. Bhandari et al. [84] ont observé des taux de conversion sous N_2 de 78,7% et 81% à respectivement 700 et 800°C (Tableau 2-9). En présence d'un gaz de synthèse, ils étaient de 69,2% et 78,8% à respectivement 700°C et 800°C. Plusieurs auteurs (partie 2.1) ont observé l'effet inhibiteur de l'H_2 sur la dégradation de goudrons en précurseur de suies voire de coke. Ce résultat confirme donc la dégradation du toluène sous forme de coke produisant du H_2.

Les études sur le craquage du toluène sur lit fixe de charbon sont résumées Tableau 2-9.

Tableau 2-9 : Synthèse du craquage du toluène sur lit de charbon, pour différents charbon : boue de step ([77,87]),switchgrass [84],écorce de pin [85] et balle de riz [74]

Source	Concentration initiale	Atmosphère	T (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion (%)
[87]	12,9 g/Nm³	CO_2, H_2O, N_2	750 850	0,3	69,2 86,5
[77]	12,9 g/Nm³	N_2	750 850	0,3	68,8 81,5
[84]	2 ml/h	N_2	700 800	n.c.	78,7 81
		CO (19,3%), CO_2 (16,8%), H_2 (5,2%), CH_4 (7,5%), N_2 (51,3%)	700 800		69,2 78,8
[85]	9,6 g/Nm³	H_2O, N_2	800 900	1,3	45 94

2.2.2.4. Craquage catalytique du phénol

Plusieurs études se sont intéressées au craquage du **phénol** sur lit de charbon entre 700-900 °C. L'étude du phénol est intéressante en tant que précurseur de composés tels que le naphtalène, le benzène, le toluène ou encore le styrène [10]. Plusieurs auteurs ont observé une conversion totale du phénol à 850°C [10] et 900°C [51] dans des atmosphères dépourvues de H_2. Sur lit de charbon à 850°C, ces produits de craquage du phénol sont totalement convertis en présence de H_2O seule ou d'un mélange H_2O / H_2. Le taux de conversion du phénol est de 50% en présence de N_2 et seulement de 33% en présence de H_2. Ces résultats confirment de nouveau l'effet inhibiteur du H_2 sur le craquage catalytique des goudrons.

Abu El-Rub Z. [52] a étudié la conversion du phénol avec un temps de séjour de 0,3s, et une atmosphère composée de CO_2 (6%), de H_2O (10%), le reste étant du N_2. A 700°C et 900°C, les taux de conversion du phénol sont respectivement de 81,6% et de 100% (avec du charbon commercial). A noter qu'à 900°C, 98% du phénol est converti par reformage homogène (2.1.2.1). Le benzène et le toluène ne sont pas quantifiés car ils ne sont pas considérés comme des goudrons

dans cette étude. Or le phénol est converti en composés plus lourds et forme notamment du benzène et du toluène [10].

X. Nitsch [10] a étudié le craquage des produits de décomposition du phénol à 850°C sur du charbon provenant de gazéification. Le gaz subit d'abord un craquage homogène à 850°C pendant 6s avant de traverser le lit de charbon en 0,32s. A l'attaque du lit, le gaz contient donc d'autres goudrons que le phénol à la suite du craquage homogène (naphtalène, benzène, cyclopentadiène, toluène, styrène…). Les atmosphères testées sont résumées dans le Tableau 2-10.

Tableau 2-10 : Synthèse du craquage du phénol sur lit de charbon ([10] : les taux de conversion en bilan molaire carbone)

Source	Concentration initiale (g/Nm³)	Atmosphère (% vol.)	T (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion (% m)
[52]	8,7	CO_2 (6), H_2O (10),	700	0,3	81,6
	7,9	N_2 (84)	900		100
[10]	65	N_2 (98,5)	850	0,32	50
		H_2 (20), N_2(78,5)			33
		H_2O (40), N_2 (58,5)			100
		H_2O (40), H_2 (20), N_2 (38,5)			100

2.2.2.5. Craquage catalytique de mélanges de composés modèles

Des auteurs se sont intéressés au craquage catalytique de mélanges de 2 ou 3 composés modèles [67,69,74,93]. Ces études avec peu de composés permettent de mettre en avant l'impact des interactions entre goudrons sur les mécanismes de conversion et les taux de conversion.

En présence de composés plus lourds comme le toluène et le naphtalène, le benzène est prioritairement converti par craquage thermique car les composés plus lourds ont une meilleure affinité avec la surface du charbon [69,93]. A 850°C et 0,5s, le taux de conversion du benzène passe de près de 100% (sur des charbons activés) à 80% en mélange avec du toluène et naphtalène [59]. Sur différents mélanges de benzène, naphtalène, phénanthrène, pyrène et phénol, Hosokai et al. [69] ont observé la conversion de ces composés en dépôt de coke avec l'ordre d'affinité suivant avec la surface de charbon : phénanthrène et pyrène > naphtalène > benzène. Ces mêmes auteurs ont également observé une diminution du taux de conversion avec une augmentation de la teneur initiale, sans pour autant l'expliquer. Le taux de conversion du benzène est plus impacté que celui du naphtalène (Tableau 2-11), confirmant les hypothèses ci-dessus.

Tableau 2-11 : Influence de la teneur initiale sur les taux de conversion d'un mélange benzène / naphtalène lors du craquage catalytique à 850°C

Teneur initiale (g/Nm³)		
Benzène	12	6
Toluène	3	1,5
Taux de conversion (%m.)		
Benzène	0,63	0,93
Naphtalène	0,94	>0,99

2.2.2.6. Craquage catalytique de mélanges réels

Les études sur des gaz modèles ont montré que leur conversion pouvait produire d'autres composés non rencontrés dans les travaux sur des mélanges modèles. Certains auteurs se sont intéressés à la conversion de **gaz de synthèse réels** sur lit fixe de charbon [52,58,60,89,94]. Cette partie présente également une étude intéressante sur le craquage catalytique sur lit fluidisé car elle s'intéresse à plus de composés y compris le benzène [59].

2.2.2.6.1. Craquage catalytique de vapeurs de pyrolyse

L'étude du craquage catalytique des **vapeurs de pyrolyse**, qui sont majoritairement composées de goudrons primaires, permet de comprendre les mécanismes de formation des composés tertiaires.

Pour un temps de séjour de 2s, le char joue un rôle important dans le craquage des vapeurs de pyrolyse avec un taux de conversion augmenté de 9%, 13% et 21% respectivement à 400°C, 500°C et 600°C par rapport au craquage thermique (Figure 2-16).

Dès 600°C, la teneur en composés aromatiques (5%) et en phénol et composés phénoliques (9%) est nettement supérieure à celle observée par craquage thermique de vapeurs de pyrolyse [47]. Cette augmentation semble corrélée à la production plus importante de H_2 en présence de lit de charbon. Le H_2 provient des réactions d'aromatisation (maturation) des vapeurs de pyrolyse (composés primaires) en composés secondaires voire tertiaires. Sans quantifier le H_2, Park et al. [54] ont aussi observé la production de composés tertiaires, notamment des composés aromatiques à 2 et 3 cycles, par craquage catalytique de vapeurs de pyrolyse (Tableau 2-12).

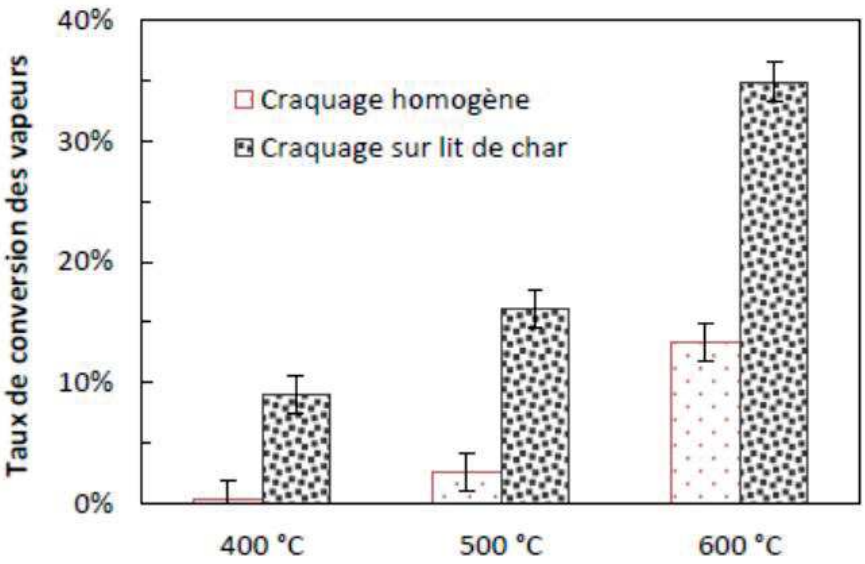

Figure 2-16 : Taux de conversion des vapeurs de pyrolyse par craquage homogène et sur lit de charbon (temps de séjour = 2s) [47]

Tableau 2-12 : Proportion relative des goudrons après craquage sur lit de charbon à différentes températures [54]

		Pyrolyse	**Craquage sur lit de charbon**		
	Température (°C)	500	600	700	800
Composés majoritaires (% aire)	Phénol	77,4	56,5	39,4	34,7
	Benzène	4	9,2	17,6	5,1
	Ethanone	3,1	3,0	2,0	
	Benzofurane		1,5	4,9	9,2
	Naphtalène		1,2	10,8	20,2
	Dibenzofurane				1,8
	Fluorène			1,2	7,5
	Phénanthrène			1,0	1,6
	Anthracène				0,7
	Pyrène				0,4
Composés selon nombre de cycles (% aire)	1 cycle	84,5	69,2	63,3	49,0
	2 cycles	0	0,8	11,6	28,9
	≥ 3 cycles	0	0	0,7	2,7

2.2.2.6.2. **Craquage catalytique de gaz de synthèse**

Cette partie compare les études portant sur la conversion de **gaz de synthèse** réels.

En mélanges réels, les composés secondaires et les composés alkylés sont les goudrons les plus facilement convertis à partir de 800°C. Les composés non substitués comme le xylène ou le naphtalène sont les plus réfractaires, même à 900°C [52,58]. A partir de 800°C, toutes les classes

de goudrons sont converties avec des taux de conversion les plus importants pour les goudrons les plus lourds : 70% pour les composés à 4 cycles ou plus et 50% pour les composés à 2-3 cycles. A 750°C, un taux de production de benzène est même observé [59], confirmant la rupture de groupements alkyl et la dégradation des composés polyaromatiques en composés aromatiques non alkylés. Une température du lit de charbon de 800°C et un temps de séjour autour de 2s permet d'atteindre un taux de conversion de 85% [58,60].
Plusieurs auteurs ont observé une production de CH_4 par ces réactions [58–60]. A partir de 800°C, le craquage des goudrons est plus favorable que le reformage du CH_4. Dans un gaz de synthèse réel, la production de CH_4 et H_2 est aussi principalement due à la conversion des hydrocarbures légers (C_2H_4, C_2H_2, C_2H_6) [58]. De manière générale, CO, H_2 et CH_4 sont produits dès 800°C lors du craquage catalytique d'un mélange réel sur lit de charbon.

La température, le temps de séjour et le type de charbon (présence de certains métaux) sont les paramètres les plus impactant sur le taux de conversion. La taille des particules de charbon et la teneur initiale en goudrons semblent avoir moins d'influence [52].

L'impact de la température et / ou du temps de séjour ne permettant pas d'atteindre des teneurs en goudrons assez faibles, certains auteurs se sont intéressés à l'influence de la vapeur d'eau [89,94] et de l'air [60] sur le craquage catalytique du gaz de synthèse. A partir d'une certaine teneur en eau (11,2% dans cette étude), la conversion des goudrons à 900°C n'est plus améliorée et seule les teneurs en CO et en H_2 augmentent [94]. Ce résultat pourrait être dû à l'effet inhibiteur du H_2, comme mentionné précédemment, dont la production est favorisée avec l'ajout de vapeur d'eau. A 900°C, l'ajout de vapeur d'eau jusqu'à 15% favorise la conversion des composés légers (1 à 3 cycles) qui accèdent plus facilement aux sites actifs pour subir des réactions de reformage à la vapeur contrairement aux composés lourds (4 à 6 cycles) [89].
L'ajout d'air (richesse de 0,74) permet à la fois d'atteindre une conversion totale (98%) et un prolongement de l'activité catalytique pendant 300min [60]. L'ajout d'air limite la désactivation. Les teneurs en CO et CO_2 augmentent par combustion partielle du gaz de synthèse, ainsi que le H_2 (+ 600%) et le PCI est encore amélioré avec une richesse de 0,74.

Certains auteurs se sont intéressés à la désactivation [59,60]. Sur un essai de 5h, la diminution de la conversion de 73% à 64% est due à la consommation du charbon par gazéification plutôt qu'à la désactivation. Le maintien de l'activité catalytique malgré une réduction de 80% de la surface de micropore confirme que la conversion des goudrons se passe dans les mésopores.

Les résultats de craquage de mélanges réels de goudrons sur lit de charbon sont détaillés Tableau 2-13.

Tableau 2-13 : Synthèse du craquage de catalytique de vapeur de pyrolyse [47,54] et de gaz de synthèse [52,58,94,89,60] sur lit fixe de charbon (étude [59] sur lit fluidisé de charbon)

Source	Concentration initiale (g/Nm^3)	Atmosphère (% vol.)	T (°C)	Temps de séjour (s)	Conversion (% m)	Durée de l'essai (min)
[54]		N_2 (1,5 Nl/min)	800		63,5	
[47]	56% m	N_2	400 500 600	2 2 2	10 15 35	
[52]	9 9 17	CO (13), CO_2 (10,8), H_2 (5,6), CH_4 (3,9), N_2 (66,7)	850 800 750	0,3 0,3 0,3	98,7 98,9 58	
[58]		Syngas	871	1,4	85	
[94]	65	H_2O (169 g/Nm^3) +N_2	900	1	99,9	
[95]		H_2 (50,8), CO (21,5), CH_4 (7,4), CO_2 (20,3) (sur sec, hors N_2)	800		83	
[59]	7	H_2 (17,7), CO (8,9), CO_2 (8,5), CH_4 (3,2), N_2 (12,1) H_2O (49,7)	750 850 850 875 875	0,2 0,19 0,19 0,18 0,18	15 50 35 73 64	35 45 390 76 310
[60]	25	H_2 (5,4), CO (13,4), CO_2 (18,9), CH_4 (3,7), N_2 (58,6) H_2O (49,7) + air λ = 0,25 + air λ = 0,74	800	2,6	85,6 92,4% 98,4%	170 120 300

2.2.2.7. Conclusion sur le craquage catalytique sur lit fixe de charbon

Les études sur les composés modèles montrent que le naphtalène, le phénol et le phénanthrène peuvent être totalement convertis à 800-900°C avec une teneur en vapeur d'eau de 15% (v/v) dans le gaz pour maintenir l'activité catalytique du charbon.

Les composés aromatiques avec plus de cycles (par exemple le phénanthrène ou le pyrène) sont convertis plus rapidement que les composés légers [61].

Pour des vapeurs de pyrolyse, l'efficacité du craquage sur lit de charbon est de l'ordre de 10% à

400°C, 35% à 600°C, et 70% à 800°C. Des composés HAP et du phénol sont formés.
Pour un gaz de synthèse, la conversion des goudrons est proche de 50% à 750°C et totale au-delà de 900°C. Des composés tertiaires à plusieurs cycles peuvent être formés (HAP de 2 à 7 cycles). L'analyse bibliographique comparative reste difficile car chaque auteur dispose de ses propres outils, conditions opératoires et définitions des goudrons.
La composition de l'atmosphère influe principalement sur la réactivation du charbon (vapeur, CO_2), mais la présence de H_2 inhibe la conversion des goudrons en précurseurs de suies.

Au regard de l'ensemble des travaux présentés, nous pouvons retenir que l'activité catalytique d'un lit de charbon sera favorisée si les propriétés du charbon sont les suivantes :

- Une surface spécifique BET la plus importante possible répartie en micropores et mésopores ;
- Un volume de pores important, avec une répartition de micropores (influant sur l'activité catalytique initiale) et de mésopores (jouant sur le maintien de l'activité). Les mésopores favorisent la diffusion intraparticulaire des plus grosses molécules (pyrène par exemple) et les micropores contribuent à l'augmentation des sites actifs ;
- Un diamètre moyen de pores adapté : par exemple, un diamètre moyen supérieur 0,7 nm favorise l'adsorption du benzène alors qu'un diamètre inférieur à 2 nm favorise l'adsorption du toluène ;
- La présence d'espèces minérales reparties à la surface du charbon ;
- Une structure désordonnée avec la présence de carbones labiles qui sont également des sites actifs.

2.3. Problématiques et objectifs scientifiques

L'utilisation du charbon pour l'épuration du gaz de synthèse a beaucoup été étudiée sur des molécules modèles à l'échelle laboratoire, mais très peu sur des goudrons réels provenant directement d'un gazéifieur. Par ailleurs, les données de la littérature sont parfois difficiles à exploiter par manque d'uniformité dans les conditions opératoires voire par manque de d'informations suffisamment précises de celles-ci.

La présente étude porte sur l'épuration d'un gaz de synthèse à travers un lit fixe de charbon. Dans ce milieu poreux réactif, de nombreux phénomènes et réactions chimiques interviennent entre le gaz de synthèse, les goudrons et le charbon :

- En phase homogène, on retrouve des réactions impliquant le gaz de synthèse (Water-gas shift, réactions de reformage), les goudrons (craquage thermique), ou les goudrons avec le gaz de synthèse (reformage thermique) ;
- En phase hétérogène, des phénomènes d'adsorption (physique ou chimique) du gaz de synthèse et des goudrons à la surface du charbon se produisent. Toujours en phase hétérogène, des réactions de gazéification (à la vapeur et au CO_2) ont lieu entre le gaz de synthèse et le charbon, ainsi que des réactions de craquage catalytique des goudrons (dépôt de coke, polymérisation et dépôt de suie, reformage).

Dans ce contexte, l'enjeu scientifique de ces travaux est de comprendre et de quantifier le rôle de ces phénomènes complexes mis en jeu en phase homogène et en phase hétérogène. Plus spécifiquement, les objectifs de cette thèse sont :

- D'une part, de mesurer l'impact du lit de charbon sur la conversion des goudrons et sur la composition du gaz de synthèse ;
- D'autre part, de mesurer l'influence des conditions opératoires (température, temps de séjour et atmosphère) sur le comportement et l'efficacité de ce système d'épuration.

Chapitre 3. Matériel et méthodologie

L'étude bibliographique a mis en avant la complexité des phénomènes mis en jeu lors de l'épuration d'un gaz de synthèse réel sur un lit de charbon. Les conditions opératoires telles que la température, le temps de séjour du gaz de synthèse dans le lit de charbon, et la présence d'une atmosphère réactive influencent l'activité catalytique du charbon. Afin d'appréhender l'impact de ces conditions opératoires sur l'épuration d'un gaz de synthèse, une étude expérimentale à l'échelle pilote a été réalisée. Le dispositif expérimental mis en place est schématisé Figure 3-1.

Les 3 premières parties de ce chapitre présentent les dispositifs expérimentaux utilisés pour cette étude (Figure 3-2). Il s'agit notamment d'une unité commerciale de gazéification pour générer un gaz de synthèse réel, ainsi que le réacteur de conversion des goudrons spécialement conçu et dimensionné dans le cadre de la thèse, et le réacteur à l'échelle pilote de production de charbon. La 4ème partie détaille les méthodes analytiques utilisées pour caractériser le gaz de synthèse, les goudrons et le charbon. La 5ème partie présente le protocole expérimental mis en œuvre. Enfin, une discussion est proposée sur les précautions expérimentales et la répétabilité des essais.

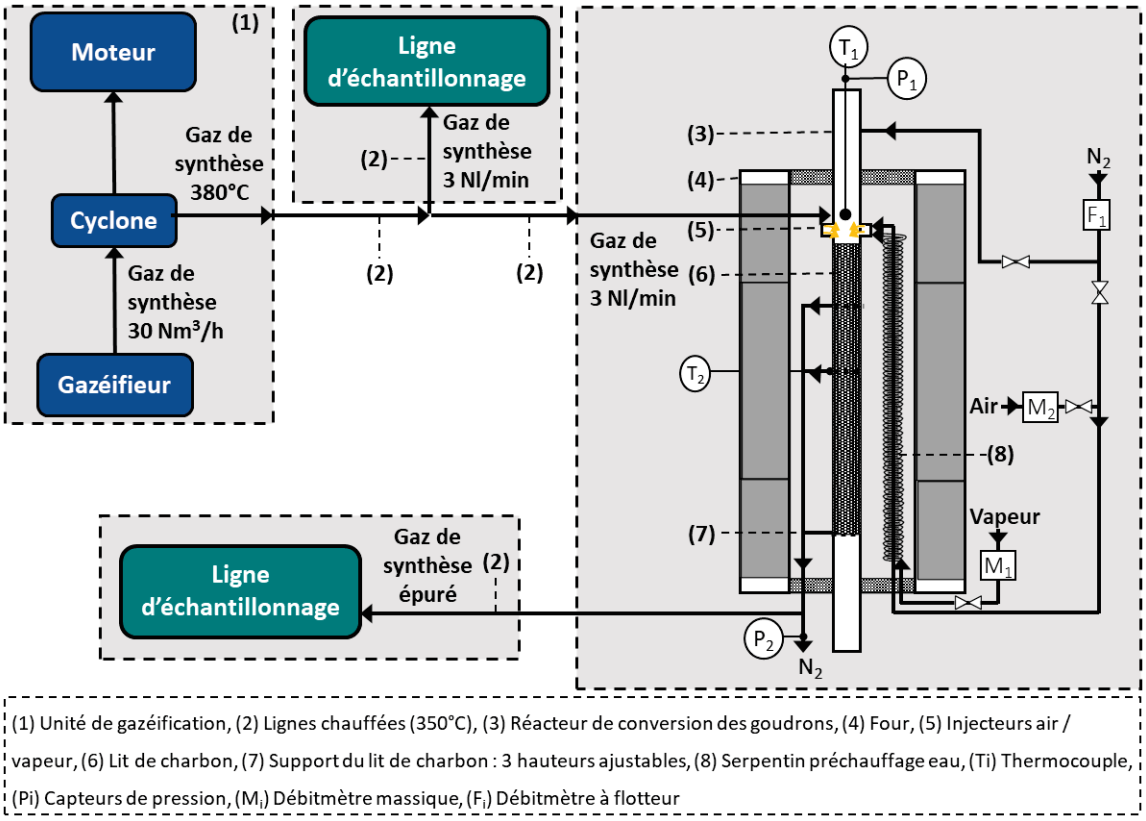

Figure 3-1 : Schéma du montage expérimental

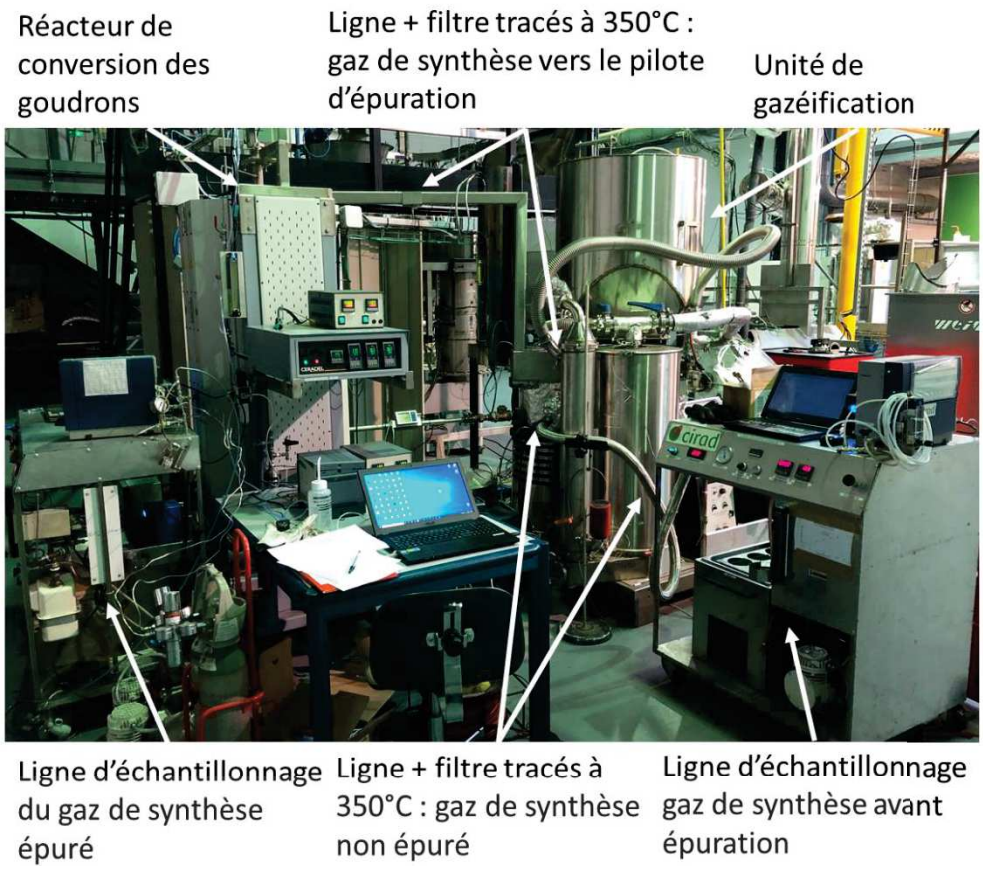

Figure 3-2 : Photographie du montage expérimental complet

3.1. Réacteur de conversion des goudrons

3.1.1. Cahier des charges

L'objectif est d'étudier l'impact de la température, le temps de séjour et l'ajout de gaz réactifs sur l'épuration du gaz de synthèse. Le réacteur a été dimensionné en répondant aux contraintes suivantes :

- La température doit être stable et homogène, entre 700 et 1000°C, sur toute la longueur du lit de charbon ;
- Le temps de séjour doit pouvoir être ajusté jusqu'à au moins 2s ;
- De l'air et de la vapeur d'eau (sans risque de condensation avant le réacteur) doivent pouvoir être injectés à la température fixée pour les essais de craquage ;

- Le réacteur doit pouvoir être connecté à l'unité de gazéification et aux systèmes de prélèvement en amont et en aval ;
- L'étanchéité doit être assurée pour éviter les entrées d'air, l'ensemble du système étant en dépression du fait de l'aspiration des gaz par la pompe de prélèvement.

3.1.2. Description

Le réacteur de conversion des goudrons développé pour cette étude (Figure 3-3) consiste en un tube en acier de diamètre intérieur 41,9mm (2). Ce diamètre permet de conserver un ratio diamètre intérieur du réacteur sur diamètre des particules supérieur à 10. Ce rapport est conseillé pour assurer un écoulement piston et ainsi éviter notamment les effets de bords. A noter que les particules de charbon ont une granulométrie comprise entre 1 et 4mm.

Ce réacteur est chauffé dans un four tubulaire (1) à résistance électrique fabriqué par Ceradel Industrie (longueur chauffée de 1200mm, diamètre intérieur de 190mm). La température maximale est de 1100°C, avec une homogénéité assurée sur 900mm grâce à 3 zones de chauffe indépendantes de respectivement 300/600/300 mm.

Un thermocouple ajustable, inséré par en haut (T_1), permet de vérifier le profil thermique au sein du réacteur. Un second thermocouple (T_2), maintenu en contact avec la paroi externe du réacteur de conversion des goudrons, permet l'acquisition de la température de référence lors des expérimentations (voir explication en partie 3.1.3.1). Deux capteurs de pression, placés en amont et aval du lit de charbon, permettent de mesurer la perte de charge et éventuellement de détecter un encrassement.

Le gaz de synthèse est amené par le haut du réacteur, où il est préchauffé dans une zone homogène (maintenue en température) jusqu'à la température de consigne du four (700-950°C). Le craquage catalytique se déroule au cours du passage descendant à travers le lit de charbon (4). Ce dernier est supporté par une grille ajustable (5) permettant de faire varier la hauteur du lit de char (200, 400 ou 900mm) et donc le temps de séjour du gaz. Trois points de prélèvements ont été positionnés en dessous des trois hauteurs possibles de cette grille.

Une alimentation en azote (chaud ou froid) permet d'inerter le réacteur pendant la mise en chauffe ou le refroidissement (alimenté par le haut). Des gaz réactifs (air ou vapeur) peuvent être alimentés en partie haute du réacteur après préchauffage à travers le four électrique. Le mélange avec le gaz de synthèse se fait en amont du lit de char, par 4 points d'injection (3) permettant d'assurer un bon mélange.

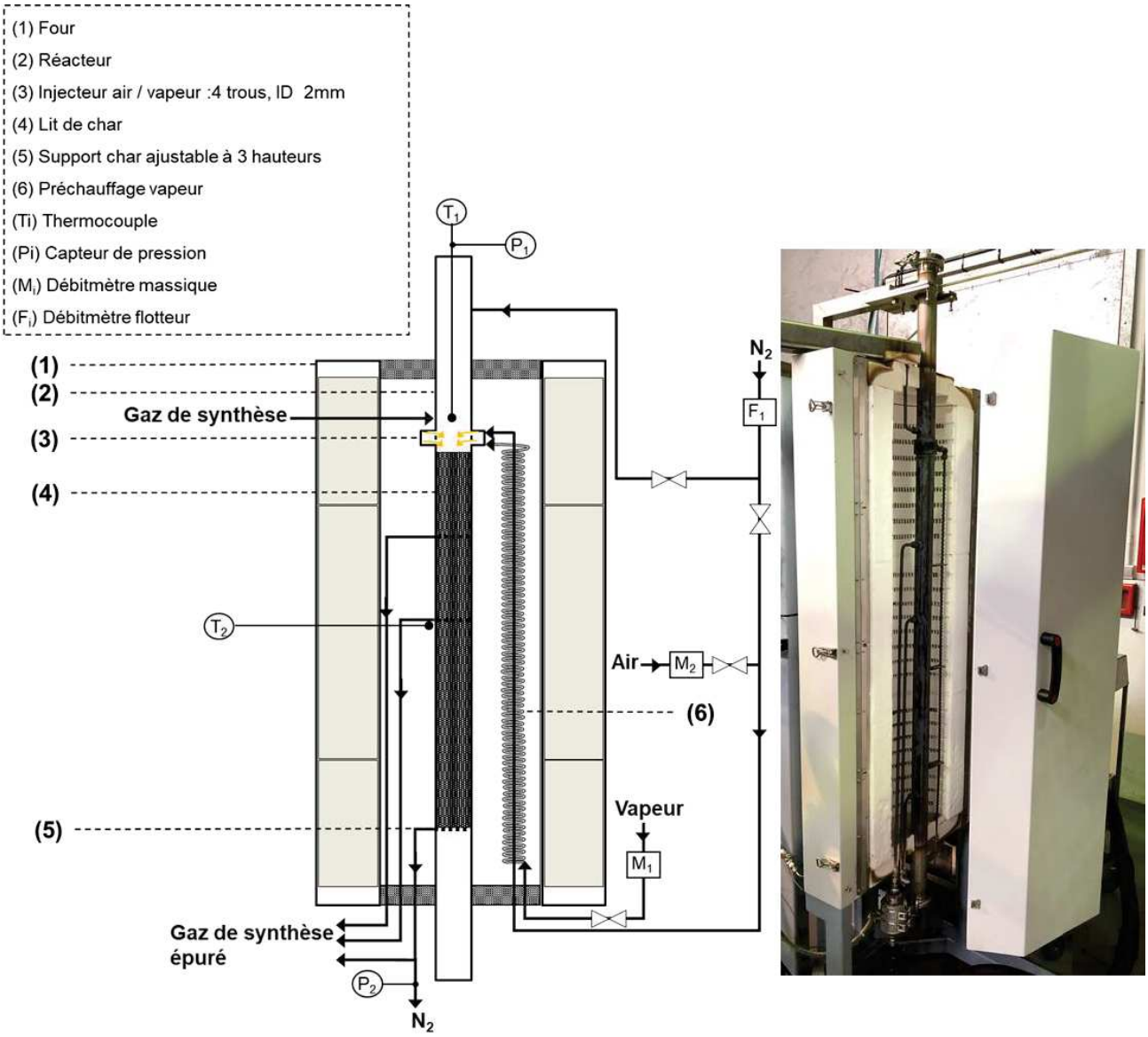

Figure 3-3 : Installation expérimentale pour l'épuration du gaz de synthèse

3.1.3. Contrôle des conditions opératoires

3.1.3.1. Température

Pour les essais de conversion des goudrons, la température du lit est fixée entre 700 et 950°C. L'homogénéité de la température du lit a été vérifiée en insérant le thermocouple T_1 (Figure 3-3) au sein du lit et en le remontant progressivement. Les températures ont été enregistrées tous les 1 cm, et le profil est représenté Figure 3-4. Pour ce profil, un débit d'azote de 3 Nl/min a été injecté à 350°C en amont du lit de charbon pour le traverser sur une hauteur de 90 cm. Ce débit de gaz est similaire à celui utilisé lors des essais de conversion des goudrons.

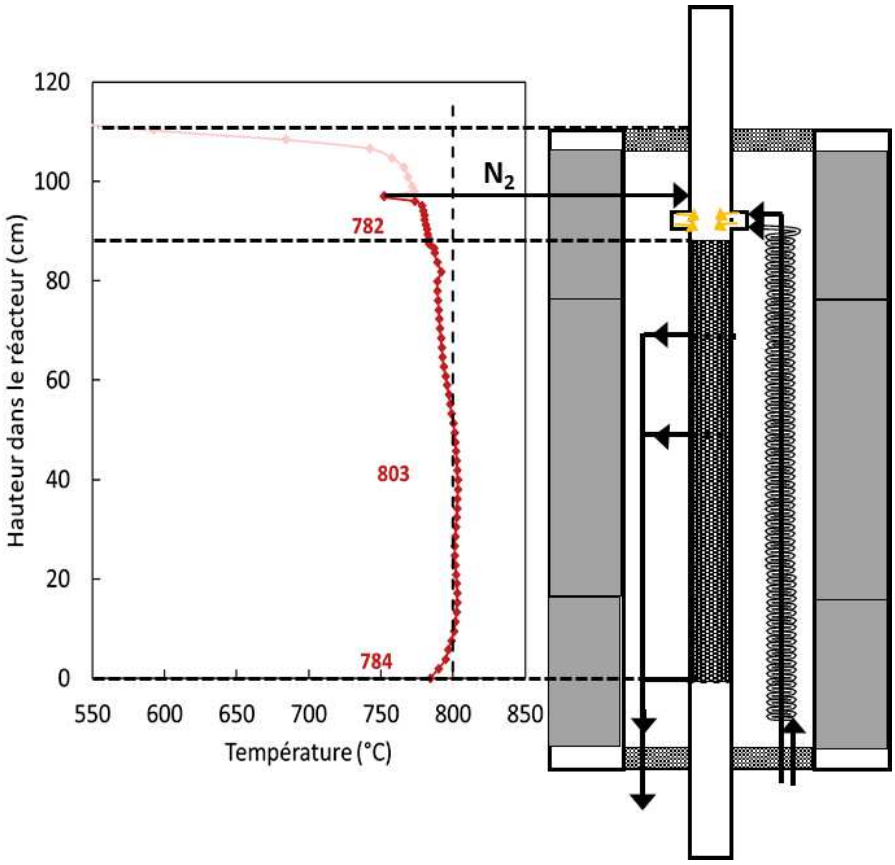

Figure 3-4 : Profil de température dans le lit de charbon

Au niveau de l'injection du gaz de synthèse, la légère baisse de température mesurée dans le réacteur est due à la température d'entrée du gaz qui est injecté à 350°C. Dans la zone homogène (sans charbon) de 7 cm, le gaz est réchauffé jusqu'à 782°C. Une température maximale de 803°C est atteinte après 52 cm dans le lit de charbon. La température décroit ensuite légèrement pour atteindre 784°C en bas du lit de charbon.

La température de 802°C enregistrée par le thermocouple T_2 (Figure 3-3) est similaire à celle dans le lit de charbon à la même hauteur (au milieu du lit, enregistrée par T_1). Les écarts entre cette température (T_2) et les températures en entrée (782°C) et en sortie du lit (784°C) sont respectivement de -2,6% et -2,2%. Cette température T_2 est considérée comme la température de référence pour les essais d'épuration du gaz de synthèse.

3.1.3.2. Temps de séjour

Le réacteur de conversion des goudrons a été dimensionné pour étudier des temps de séjour de 0,5 à 2 s. Dans le cas des réacteurs tubulaires, le temps de séjour du gaz de synthèse est égal au temps de passage si l'écoulement est idéal c'est-à-dire piston. Cette hypothèse est toujours valable

dans le cas d'un écoulement en milieu poreux [96] pour un ratio diamètre de réacteur sur diamètre de particules > 10 [97]. Avec un diamètre maximal des particules de charbon de 4 mm (voir partie 3.4.2), et un diamètre intérieur du réacteur de 41,9mm, ce ratio est toujours supérieur à 10,5.

Le temps de séjour du gaz de synthèse dans le lit de charbon (τ_{SG}) est exprimé selon l'équation suivante :

$$\tau_{SG}=\frac{V_{charbon}}{Q_{SG}} \qquad \textit{Eq. (3-1)}$$

Avec :

- Q_{SG} : débit de gaz de synthèse moyen en m^3/s. Des espèces gazeuses pouvant être produites ou consommées par passage dans le lit de charbon, un débit moyen entre le débit entrant et le débit sortant est considéré. Le calcul de ces débits est détaillé partie 3.4.1.4.
- $V_{charbon}$: volume de charbon au sein du réacteur en m^3

Le volume du lit de charbon au sein du réacteur est lié à sa hauteur par l'équation suivante :

$$V_{charbon}=h_{charbon}.\left(\frac{\pi.(D_i)^2}{4}\right).\varepsilon \qquad \textit{Eq. (3-2)}$$

Avec :

- $h_{charbon}$: hauteur de charbon fixée à 0,2, 0,4 ou 0,9 m ;
- D_i : diamètre intérieur du réacteur, 0,419 m ;
- ε : porosité du lit de charbon.

La porosité du lit de charbon a été déterminée ainsi :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{lit}}{\rho_{charbon}} \qquad \textit{Eq. (3-3)}$$

Avec :

- ρ_{lit} : densité apparente du lit de charbon ;
- $\rho_{charbon}$: densité apparente d'une particule de charbon.

La densité apparente du lit de charbon (ρ_{lit}) est déterminée par pesée du charbon lors du remplissage d'un volume connu du réacteur.

La densité apparente d'une particule de charbon ($\rho_{charbon}$) peut être déterminée au moyen d'un pycnomètre à mercure, mais cette technique est délicate pour des charbons de biomasse du fait de leur friabilité importante. Cette densité apparente a été mesurée par 2 méthodes qui sont

détaillées par la suite : d'une part par déplacement d'un volume d'eau et d'autre part par la méthode d'Ergun.

3.1.3.2.1. **Mesure de densité apparente par déplacement de volume d'eau**

Le volume d'une particule a été déterminé par déplacement d'un volume d'eau selon le principe de la poussée d'Archimède. Les échantillons de charbon sont d'abord saturés en eau (immersion dans l'eau pendant quelques jours), afin de pas être perturbé par l'absorption d'eau au cours de la mesure.

Figure 3-5 : Dispositif expérimental de mesure de la densité apparente du charbon

Une cage métallique a été conçue (maille de 1 mm) permettant de plonger dans l'eau les échantillons. La densité apparente ($\rho_{app,\ wb}$) est d'abord calculée en considérant la masse saturée pour chaque échantillon. La densité apparente retenue (sur masse anhydre, $\rho_{app,db}$) est calculée via l'humidité (H) de chacun des échantillons.

$$\rho_{app,wb}=\frac{m_{éch}}{V_{app}} \qquad \textit{Eq. (3-4)}$$

$$\rho_{app,db}=\rho_{app,wb}*(1-H_{moy}) \qquad \textit{Eq. (3-5)}$$

Avec :

- $m_{éch}$: la masse anhydre de l'échantillon en kg ;
- V_{app} : le volume de l'échantillon en m^3. V_{app} est mesuré par la pesée de la masse d'eau (et donc du volume d'eau) déplacée lors l'immersion des particules et de la cage dans l'eau ;
- H : l'humidité de l'échantillon par pesée de la perte de masse après passage à l'étuve à 105°C en %.

La saturation en eau peut provoquer un gonflement des particules, et ainsi impacter le volume apparent des particules de charbon. Pour vérifier l'impact de la saturation en eau, le même protocole a été réalisé en imprégnant préalablement les particules de charbon d'un produit imperméabilisant. L'efficacité de l'imperméabilisant a été observée par la stabilité de la masse mesurée montrant qu'il n'y avait pas d'absorption de l'eau par les particules de charbon.

Les résultats des essais avec et sans imperméabilisant sont indiqués Tableau 3-1. Avec gonflement, le volume déplacé serait plus important et donc la densité plus faible que sans gonflement. Néanmoins, une densité plus faible de 327,3 kg/m³ a été mesurée avec imperméabilisant, contre 336,2 kg/m³ avec saturation en eau. L'eau est donc absorbée sans provoquer de gonflement significatif (écart de + 2,6%) des particules de charbon.

Tableau 3-1 : Comparaison de la mesure densité apparente par déplacement de volume d'eau (avec et sans imperméabilisant)

Méthode	Densité apparente moyenne du charbon anhydre (kg/m³)	Nombre de mesure	Écart type (kg/m³)	Écart moyen (kg/m³)
Déplacement de volume d'eau avec saturation en eau	336,2	9	34,9	23,3
Déplacement de volume d'eau avec saturation en eau avec imperméabilisant	327,3	10	37,1	28,5

3.1.3.2.2. Mesure de densité apparente par la méthode d'Ergun

La perte de charge dans le lit est mesurée en balayant le lit de charbon par un débit variable d'azote à différentes vitesses superficielles U (correspondant au débit d'azote sur la section du réacteur). Toutes les propriétés de l'azote (la viscosité μ et la densité ρ) et le diamètre moyen des particules (2 mm, voir partie 3.4.2.2) étant connus, la porosité des particules est obtenue selon l'Eq. (3-6) :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150.\frac{(1-\varepsilon)^2}{\varepsilon^3}.\frac{\mu.U}{d_p^2} + 1{,}75\frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon^3}.\frac{\rho.U^2}{d_p} \qquad \textit{Eq. (3-6)}$$

Dans notre étude, le régime d'écoulement étant laminaire (Re_p de l'ordre de 8 à 20), le 2ème terme de l'Eq. (3-6) peut être négligé et une relation linéaire est obtenue entre la perte de charge linéaire et la vitesse superficielle U. La porosité et donc la densité apparente peuvent ainsi être déterminées (Figure 3-6).

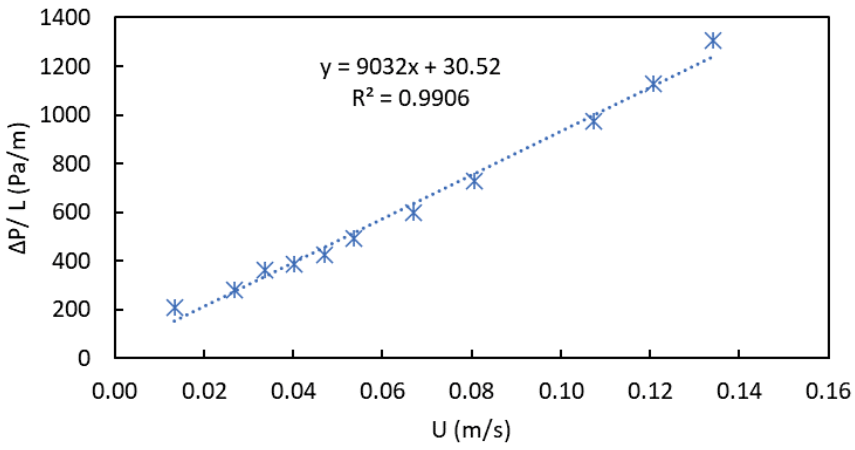

Figure 3-6 : Relation entre la perte de charge linéaire et la vitesse superficielle dans le lit de charbon

Par cette méthode, une porosité de 0,32 a été mesurée et donc une densité apparente de 333,3 kg/m^3 a été déterminée. L'écart est de 1,8% en comparaison de la méthode par immersion dans l'eau avec imperméabilisant (Tableau 3-1).

Dans la suite des essais, seule la méthode d'Ergun a été utilisée par sa facilité de mise en œuvre. Une densité de 326,1 kg/m^3 a été mesurée sur un autre lot, soit un écart de +2,2%, confirmant l'homogénéité de la densité apparente des différentes productions de charbon. La porosité moyenne du lit de char est de 0,34.

3.1.3.2.3. **Choix de la hauteur du lit de charbon**

Le temps de séjour peut être ajusté en jouant sur la hauteur de charbon et sur le débit de gaz de synthèse. Le choix des hauteurs des points de prélèvement s'est effectué selon plusieurs critères, dans leur ordre de priorité :

- Avoir un excès de charbon par rapport au gaz de synthèse (et aux goudrons) pour négliger la désactivation du charbon lors des 30 minutes d'essai. Fuentes-Cano et al. [59] ont observé une désactivation seulement au bout de 6h pour un ratio de 24 $Nm^3_{syngas,\ wb}$/ ($kg_{charbon}$.h), dans notre cas ce ratio est bien inférieur à environ 0,60 $Nm^3_{syngas,\ wb}$/ ($kg_{charbon}$.h). Abu El-Rub Z. [52] a aussi observé une efficacité de 80% après 8h avec un ratio de 4,3 $Nm^3_{syngas,\ wb}$/ ($kg_{charbon}$.h) ;

- Avoir des vitesses du gaz de synthèse entre 0,2-1 m/s, ce qui correspond aux vitesses rencontrées dans les procédés industriels d'adsorption en lit fixe. C'est en général un compromis entre une faible perte de charge du lit et des vitesses suffisantes pour favoriser les échanges entre le gaz traité et les particules de charbons. Dans notre cas, la vitesse est d'environ 0,4 m/s pour un temps de séjour de 2s avec une hauteur de charbon de 90cm.

3.1.3.3. Atmosphère

L'atmosphère dans le réacteur de conversion des goudrons peut être enrichie en air et en vapeur d'eau.

La teneur maximale en air a été fixée en se limitant à une diminution théorique du PCI du gaz de synthèse de 20%, en considérant l'oxydation des espèces incondensables CO, H_2 et CH_4. Un débitmètre massique (Figure 3-7) permet de fixer précisément l'ajout d'air jusqu'à 1 Nl/min.

Pour la teneur en vapeur d'eau, certaines études [94] ont montré un seuil au-delà duquel l'impact sur la conversion des goudrons est négligeable et seules des réactions de gazéification du charbon, de WGS et de Boudouard sont favorisées. Un débitmètre massique Coriolis (Figure 3-7) permet de fixer précisément l'ajout d'eau jusqu'à 100 g/h d'eau liquide, soit un enrichissement en vapeur d'eau jusqu'à 50% volumique.

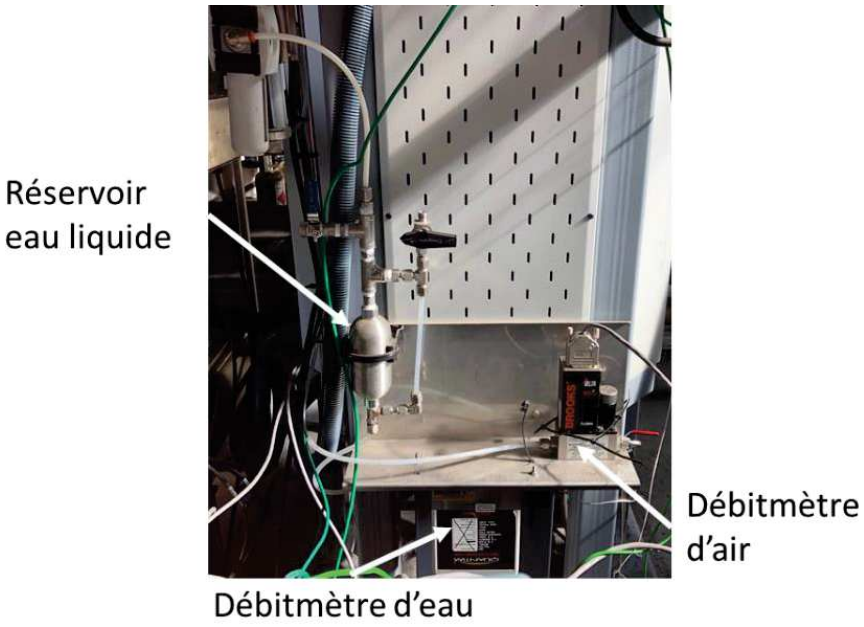

Figure 3-7 : Système d'injection d'air et d'eau du pilote d'épuration du gaz de synthèse

3.2. Unité de gazéification : générateur de gaz de synthèse

3.2.1. Description

Une unité de gazéification commerciale, le modèle PP20 de chez All Power Labs, est utilisée comme générateur de gaz de synthèse. Cette solution complète de génération d'électricité à partir de biomasse solide permet la production de 17kW à 50Hz, selon le constructeur. Ce système est décomposé en 3 parties : production de gaz de synthèse, épuration / filtration et production d'électricité avec un moteur à combustion interne.

Figure 3-8 : Gazéifieur PP20 (All Power Labs)

La biomasse est alimentée par une vis sans fin dans la partie haute du réacteur, où se passent les étapes de séchage et de pyrolyse de la biomasse. L'air, utilisé comme agent oxydant, est préchauffé puis injecté dans la zone d'oxydation. Les goudrons de pyrolyse y sont oxydés, et les gaz produits réagissent avec le charbon dans la zone de réduction pour produire des gaz combustibles tels que le CO et H_2. Le charbon résiduel, n'ayant pas réagi dans la zone de réduction, est évacué du réacteur par une vis. Le réacteur est équipé de deux capteurs de température (Figure 3-9), T_{rst} qui est situé dans la zone de combustion en dessous des injecteurs d'air (zone la plus chaude du réacteur) et T_{red} qui est situé en entrée de la zone de réduction. Deux capteurs permettent également de mesurer la pression du gaz juste au-dessus de la zone d'oxydation et à la sortie du réacteur (juste avant l'entrée du cyclone).

A la sortie du gazéifieur, un cyclone permet la filtration des fines particules présentes dans le gaz de synthèse. Ce dernier est ensuite refroidi à travers un échangeur tubulaire air-gaz de synthèse. Un filtre à charbon est utilisé pour récupérer les éventuelles particules restantes, les goudrons et l'humidité.

Le gaz de synthèse est ensuite mélangé avec l'air passant dans l'échangeur, avant injection du mélange stœchiométrique dans le moteur à combustion interne. Ce dernier est couplé à un alternateur pour générer de l'électricité. Un banc de charge variable, d'une puissance maximale de 15kW, a été utilisé pour fixer la puissance électrique souhaitée.

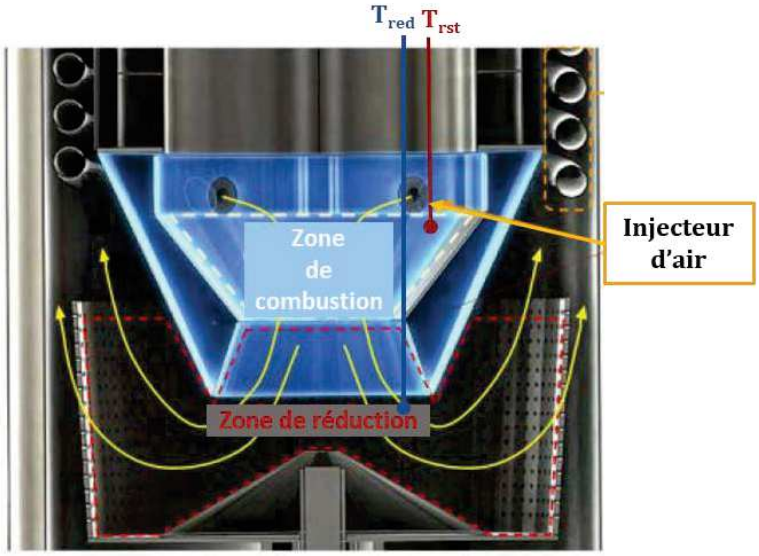

Figure 3-9 : Position des thermocouples dans le gazéifieur

3.2.2. Choix des conditions opératoires de gazéification

Pour notre étude, l'unité de gazéification doit être fonctionnelle dans les conditions opératoires fixées afin de produire toujours un gaz de synthèse stable au niveau qualitatif et quantitatif. En s'appuyant sur les données du constructeur, il a été choisi de fonctionner avec une biomasse d'une humidité proche de 10%m. et à un régime électrique de 10kW.

Une étude a été réalisée sur l'influence de ces conditions, l'humidité de la biomasse et la charge électrique, sur les paramètres suivants :

- La qualité du gaz de synthèse, c'est-à-dire sur les teneurs en gaz permanents, eau et goudrons ;
- Les types / classes de goudrons ;
- Les rendements matière et énergie de l'unité de gazéification.

Cette étude a notamment montré qu'une variation de la charge électrique (entre 4,7kW, 10,7kW et 12,8kW), ainsi que de l'humidité (entre 10,9%, 17,1% et 23,5%) impactent la teneur en goudrons et aussi les classes de goudrons. **Ces travaux réalisés durant la première année de la thèse on fait l'objet d'une publication dans la revue Energy** [98] **donnée en Annexe A.**

3.3. Production de charbon

3.3.1. Le four de carbonisation

Un four de carbonisation a été utilisé pour produire le charbon nécessaire à l'épuration. Ce dispositif (Figure 3-10) est bien décrit dans la thèse de Dufourny A. [99] et repris ci-dessous :
Le réacteur consiste en un tube en acier réfractaire inoxydable (1) (937 mm de hauteur, 264 mm de diamètre intérieur) à l'intérieur duquel un panier amovible en acier inoxydable réfractaire (2) (670 mm, de hauteur, 252 mm de diamètre intérieur) contenant la charge est placé. Le volume du panier est d'environ 30 litres. Le panier est inséré/extrait par le haut du réacteur, dont la partie supérieure est amovible. L'étanchéité est assurée par un joint graphite.
L'ensemble est chauffé par un four tubulaire à résistances (3) (ROK 300/1200/11-3Z) fabriqué par Ceradel Industries (1200 mm de hauteur chauffée, 280 mm de diamètre intérieur) et d'une puissance de 20 kW maximum pour une température maximale de 1100 °C. Il est équipé de trois zones de chauffe indépendantes de 400 mm, assurant ainsi une chauffe homogène de la paroi du réacteur.
Le réacteur est alimenté en azote par le bas au travers d'un serpentin (4) de 6 m de longueur et 6 mm de diamètre intérieur. Ce serpentin est chauffé dans la partie basse du four et se connecte au centre du fond du réacteur, assurant la diffusion du gaz vecteur préchauffé sous le lit au travers d'une buse. Le débit d'azote est contrôlé par un débitmètre massique Brooks 5850S pour un débit maximum de 30 Nl/min. L'utilisation d'azote comme gaz vecteur permet d'améliorer l'homogénéité des températures au sein du réacteur et de faciliter l'évacuation des matières volatiles vers la chambre de post-combustion.
Le refroidissement du réacteur est assuré par convection forcée d'air entre le réacteur et les

éléments chauffants et par injection d'un débit d'azote froid à travers un système de bypass du serpentin.

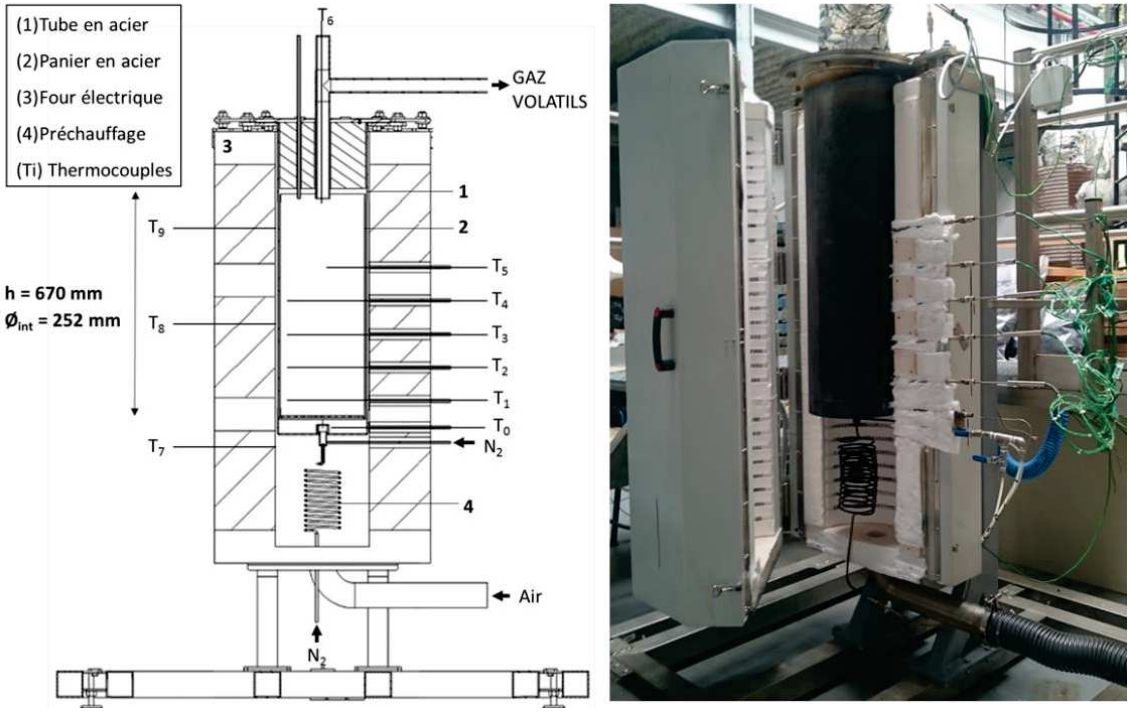

Figure 3-10 : Dispositif expérimental de carbonisation pour la production de charbon [99]

3.3.2. Procédure expérimentale de production de charbon

La biomasse utilisée pour la production de charbon est la même que celle alimentant l'unité de gazéification (plaquettes de pin maritime). Ces plaquettes forestières, livrées avec une granulométrie P63, ont été préalablement broyées avec une grille de 30mm.

Les conditions suivantes de pyrolyse retenues sont détaillées dans le Tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Conditions opératoires pour la production du charbon

Paramètres	Données
Vitesse de chauffe (°C/min)	5
Température finale (°C)	900
Temps de séjour à la température finale (h)	2

La montée en température s'effectue sous inertage à l'azote avec un débit de 5 Nl/min, ainsi que le refroidissement avec un débit de 2 Nl/min.

La température finale a été choisie égale à la température maximale prévue pour les essais de craquage à 900°C pour limiter les matières volatiles résiduelles.

Le charbon obtenu est ensuite broyé (broyeur à couteaux avec une grille de 10mm) puis tamisé dans la coupure granulométrique souhaitée de 1-4mm (voir partie 3.4.2.2).

3.4. Méthodes d'analyse / Caractérisation des produits

3.4.1. Gaz de synthèse et goudrons

La ligne d'échantillonnage, adaptée du Tar Protocol [100,101], qui permet le prélèvement simultané des gaz en amont et en aval du réacteur de craquage est présentée Figure 3-11. Le gaz de synthèse est prélevé à travers un filtre chauffé (1) et une ligne tracée à 350°C (2) afin d'éviter toute condensation de goudrons. Le gaz de synthèse passe à travers 6 bulleurs en série afin de piéger l'ensemble des condensats. Le 1er bulleur est rempli d'environ 200mL d'isopropanol, les 4 suivants d'environ 100mL et le 6ème reste vide. Les 2 premiers bulleurs (3) sont maintenus dans un bain à 40°C pour condenser la majorité des composés les plus lourds. Le 3ème (5) est maintenu à -20°C, le 4ème à 40°C (4) et les 2 derniers à -20°C (6). Les bulleurs 2,3,5 et 6 sont équipés d'un fritté en quartz pour récupérer les composés les plus légers et générer des aérosols. Le gaz de synthèse sec est ensuite pompé à travers un bulleur contenant du silica gel (7), un débitmètre massique (9) et un compteur volumétrique (10). Ce dernier bulleur permet d'absorber les éventuels condensats et traces de vapeur d'eau résiduels pour protéger la Micro GC. Le gaz de synthèse épuré est ainsi analysé en continu par la Micro GC.

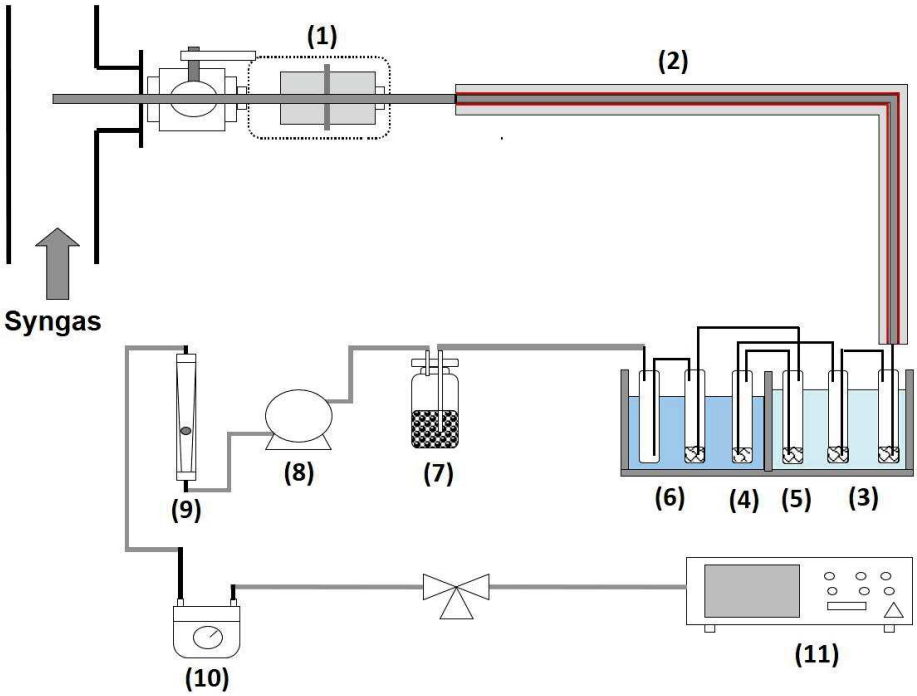

Figure 3-11 : Schéma de la ligne d'échantillonnage du gaz de synthèse

3.4.1.1. Analyse des gaz permanents

Les teneurs en gaz permanents sont mesurées par chromatographie gazeuse. L'appareil utilisé (VARIAN CP 4900) est équipé de détecteurs TCD avec 2 colonnes (MolSieve 5 Å et PoraPlot Q). La 1ère colonne, MolSieve 5 Å, utilise l'Argon comme gaz vecteur et permet de quantifier les gaz suivants : N_2, CO, H_2, O_2, CH_4. La 2ème colonne, PoraPlot Q, utilise l'hélium comme gaz vecteur et permet de mesurer les gaz suivants : CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6

3.4.1.2. Analyse des condensats

Le terme de condensat désigne le mélange de goudrons et d'eau.

La masse d'eau dans les condensats (récupérés dans l'isopropanol utilisé comme solvant), est déterminée par la méthode de titrage Karl-Fischer selon la norme ASTM E203-80. L'équipement METTLER TOLEDO V20 est utilisé.

Les goudrons sont analysés par chromatographie en phase gaz (colonne capillaire Agilent DB1701 de dimension 60 m*0,25mm*0,25µm), couplée à un spectromètre de masse (Agilent 5975). Une base de données contient l'étalonnage de 85 composés.

L'hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit constant de 1,9mL/min. Les analyses sont

effectuées selon 2 modes, split et splitless. Pour le mode split, un ratio 10 :1 est appliqué avec une première montée en température de 45°C à 120°C en 3°C/min puis jusqu'à 270°C en 20°C/min. Un programme similaire de montée en température est appliqué en mode splitless, avec un palier de 60min à 270°C.

La ligne de transfert est maintenue à 270°C. L'acquisition du spectre de masse se fait par un quadrupôle avec une énergie d'ionisation de 70eV. La température du quadrupôle est de 150°C et celle de la source d'ion de 230°C.

Pour la préparation des échantillons, 2mL de condensats sont filtrés sur micro-filtre en nylon d'ouverture 0,45 µm. Un volume de 1mL est transféré dans un vial et mélangé avec 0,1mL de 4 composés deutérés (acide acétique-d4, phénol-d6, toluène-d8 et phénanthrène-d10) servant d'étalon interne pour quantifier les espèces condensables. Pour l'analyse, 1 µL d'échantillonné est automatiquement prélevé par une seringue et injecté dans la GC-MS.

Pour l'identification, le spectre de masse du composé inconnu est comparé avec la base de données NIST. La comparaison est effectuée en mode *full scan*, incluant tous les ions ayant un rapport masse/charge (m/z) compris en 35 et 500. La quantification est réalisée en mode SIM (*Selected Ion Monitoring*) à partir de l'ion majoritaire de chaque composé, ce qui augmente la sensibilité par rapport au mode *full scan*.

3.4.1.3. Classification des goudrons dans cette étude

Les 85 composés analysés par GC-MS sont classés en goudrons primaires (Tableau 3-3), goudrons secondaires (Tableau 3-4) et goudrons tertiaires (Tableau 3-5).

Tableau 3-3 : Goudrons primaires analysés dans cette étude

Famille chimique	Composés
Alcools	Méthanol, Ethylène glycol
Aldéhydes et cétones	Formaldéhyde / Acétaldéhyde / Glycol aldéhyde 2-Propanone,1-hydroxy- / 2-cyclopenten-1-one 2-cyclopenten-1-one-3-methyl / 2-Butanone,1-hydroxy- 3-methyl-1,2-cyclopentanedione / 1-acetyloxy-2-propanone Cyclopentanone
Acides	Acide formique / Acide acétique / Furanes Furfural / 2-furanmethanol / Benzofurane 2-furancarboxaldehyde,5-methyl / 2,5-dimethylfuran 5-hydroxymethylfurfural / 2(5H)-Furanone
Sucres	Levoglucosan / LAC / DGP
Guaiacols	Phenol-2-methoxy / Phenol-2-methoxy-4-methyl 2,6-dimethoxyphenol / Phenol-4-ethyl-2-methoxy Eugénol / Isoeugénol 2-methoxy-4-vinylphenol / 2-isopropoxyphenol Vanilline / Apocynin Guaiacylacetone / Syringaldehyde / Acetosyringone

Tableau 3-4 : Goudrons secondaires analysés dans cette étude

Famille chimique	Composés
Phénols	Phenol Phenol-2-methyl / Phenol-3-methyl+Phenol-4-methyl 3,4-dimethylphenol / 2,4-dimethylphenol 1-naphthalenol / 2-naphthalenol Hydroquinone / Catéchol
Terpènes	1-R-a-pinene

Tableau 3-5 : Goudrons tertiaires analysés dans cette étude

Famille chimique	Composés
Anisoles	1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene 1,2,4-trimethoxybenzene 3,5-dimethoxy-acetophenone
Aromatiques azotés	Pyridine / Pyridine-2-methyl Quinoline / Isoquinoline
Aromatiques monocycliques	Benzène / Toluène / Ethylbenzène (m+p)-xylène / o-xylène Styrène / Phényléthyne
Aromatiques polycycliques alkylés	Naphtalène-1-methyl / Naphtalène-2-methyl 2-methylindene
HAP : 2 cycles	Naphtalène / Biphényl Indène / Fluorène
HAP : 3 cycles	Acénaphtylène / Acénaphtène Phénanthrène / Anthracène Fluoranthène
HAP : 4 cycles	Pyrène Benzo(a)anthracène / Chrysène Benzo(b)fluoranthène / Benzo(k)fluoranthène
HAP : 5 cycles	Benzo(a)pyrène Dibenzo(ah)anthracène Indeno(123cd) pyrène
HAP : 6 cycles	Benzo(ghi)pérylène

3.4.1.4. Calculs des débits molaires et massiques des composés

Cette partie détaille le calcul des débits de gaz de synthèse (espèces incondensables), de goudrons et d'eau en amont et en aval du réacteur d'épuration des goudrons. Ces débits interviendront par la suite dans le calcul des taux de variation.

Le débit molaire de gaz de synthèse ($\dot{n}^{s}_{GS}$ en mol/h) prélevé en sortie du réacteur de craquage est précisément déterminé par l'Eq. (3-7):

$$\dot{n}^{s}_{GS} = \frac{V_{GS}}{V_{mol}.\Delta t} * \frac{273}{(273+T)} * \frac{(1+P)}{1} \qquad \textit{Eq. (3-7)}$$

Avec :

- V_{GS}, le volume de gaz de synthèse sec prélevé (l) ;
- $V_{mol} = 22{,}4$ Nl/mol ;
- Δt, le temps de prélèvement (h) ;
- T, la température du gaz dans le compteur de la ligne d'échantillonnage (°C) ;

- P, la pression du gaz dans le compteur de la ligne d'échantillonnage (bar).

Le débit du gaz de synthèse en sortie du réacteur de craquage peut varier du fait des réactions de craquage. Le débit du gaz de synthèse peut augmenter si des gaz sont produits par conversion des goudrons, et peut diminuer si du coke est majoritairement produit par exemple. L'azote, n'étant ni consommé ni produit, est utilisé comme gaz traceur pour déterminer le débit molaire de gaz de synthèse sec ($\dot{n}^{e}_{GS}$) en entrée du réacteur de conversion des goudrons selon l'Eq. (3-8) :

$$\dot{n}^{e}_{GS} = \frac{\dot{n}_{N_2}}{y^{e}_{N_2}} \qquad \textit{Eq. (3-8)}$$

Avec :

- $\dot{n}_{N_2}$, le débit molaire d'azote constant au sein du réacteur de conversion des goudrons (mol/h) ;
- $y^{e}_{N_2}$, la teneur molaire en entrée du réacteur en N_2 moyenne mesurée par la micro-GC sur la durée de l'échantillonnage (%mol.).

Le débit massique de chaque espèce incondensable peut ainsi être calculé selon l'Eq. (3-9) :

$$\dot{n}_{i} = y_{i}.\dot{n}_{GS} \qquad \textit{Eq. (3-9)}$$

Avec pour les gaz permanents :

- y_i, les teneurs molaires moyennes du composé i mesurées par la micro-GC en entrée et sortie du réacteur sur la durée de l'échantillonnage ;
- $i = N_2, CO, H_2, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$.

Pour les condensats, l'ensemble des bulleurs est pesé avant et après l'échantillonnage, permettant de connaitre la masse de condensats et d'isopropanol ($m_{ipa + condensats}$). La masse d'eau (m_{eau}) prélevée dans les condensats peut être calculée comme suit :

$$m_{eau} = w_{eau}.m_{ipa + condensats} - w_{eau,ipa} . m_{ipa} \qquad \text{Eq. (3-10)}$$

Avec :

- w_{eau} la teneur en eau des condensats déterminée par titrage Karl-Fischer (%m.) ;
- $w_{eau,ipa}$ la teneur en eau de l'isopropanol, mesurée par titrage Karl-Fischer à 0,13%m.

Ainsi, la teneur molaire en eau (y_{eau}) du gaz de synthèse peut être déterminée, et donc le débit molaire d'eau :

$$y_{eau} = \frac{\frac{m_{eau}}{M_{eau}}}{\frac{m_{eau}}{M_{eau}} + \frac{V_{GS}}{V_{mol}}} \qquad \textit{Eq. (3-11)}$$

Avec :

- m_{eau}, la masse d'eau prélevée dans les condensats (g) ;
- V_{GS}, le volume de gaz de synthèse sec prélevé (Nl) ;
- V_{mol} = 22,4 Nl/mol ;
- M_{eau} = 18 g/mol.

Le débit de goudrons est calculé à partir de la teneur totale en goudrons du gaz de synthèse, obtenue par GC-MS, selon l' Eq. (3-12):

$$\dot{m}_{goudrons} = w_{goudrons,}.\dot{m}_{GS} \qquad \textit{Eq. (3-12)}$$

Avec :

- $w_{goudrons}$ est la teneur massique en goudrons déterminée par GC-MS et pesée des bulleurs en entrée et en sortie du réacteur de conversion des goudrons ;
- $\dot{m}_{SG}$ est le débit de gaz de synthèse prélevé durant la durée de l'échantillonnage, calculé en entrée et en sortie sur le même principe que les Eq. (3-7) et Eq. (3-8).

Pour calculer le débit molaire des goudrons, la masse molaire des goudrons est calculée en considérant les concentrations molaires des 11 composés principaux retrouvés lors de chaque essais : benzène, toluène, styrène, indène, phénol, naphtalène, (m+p)-xylène, O-xylène, phénanthrène, naphtalène-1-méthyl, naphtalène-2-méthyl. Ces composés représentants en moyenne 90%m. de la teneur totale en goudrons avant épuration du gaz de synthèse.

3.4.2. Caractérisation du charbon

3.4.2.1. Analyses immédiates et élémentaires

Les analyses immédiates (taux d'humidité, taux de cendres et taux de matières volatiles) et élémentaires (CHN) réalisées sur différents lots de charbons produits, à partir des plaquettes de pin maritime, sont répertoriées Tableau 3-6.

Les plaquettes utilisées pour la production de charbon sont les mêmes que celles alimentant le gazéifieur. Les analyses immédiates et élémentaires de ces plaquettes, constante lors de chaque production de charbon, sont indiquées en annexe A.3.1.

Tableau 3-6 : Analyses immédiates et élémentaires des différents lots de charbon produits

Date de production	03/12/19	15/07/20	08/03/21	21/05/21
Analyses élémentaires				
N (%m., sur sec)	0,50	0,46	0,40	0,59
C (%m., sur sec)	89,30	92,34	92,65	93,15
H (%m., sur sec)	0,90	0,82	0,80	0,91
O (%m., sur sec) (par différence)	9,30	6,38	6,15	5,36
Analyses immédiates				
Cendres (%m., sur sec)	/	1,40	2,17	1,56
MV (%m., sur sec)	/	3,11	1,90	2,54
Carbone fixe (%m., sur sec)	/	95,49	95,93	95,90

3.4.2.2. Répartition granulométrique

La répartition granulométrique a été effectuée sur différents lots (Figure 3-12) afin de vérifier l'homogénéité du lit de charbon lors des essais.

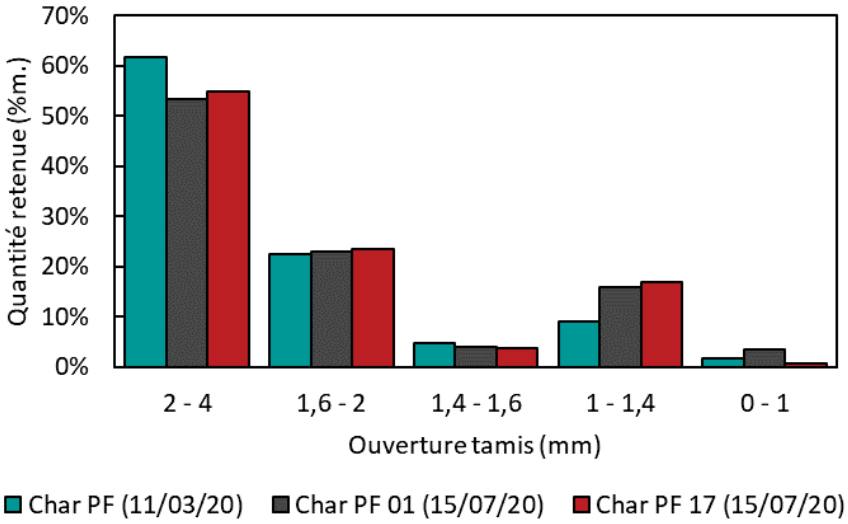

Figure 3-12 : Répartition granulométrique des lots de charbons

Les particules sont réparties de manière homogène au-dessus de 2 mm (entre 53%m. et 62%m) et en-dessous de 2mm (entre 38%m. et 45%m.), ce qui se vérifie par le diamètre moyen des différents lots Tableau 3-7.

Tableau 3-7 : Diamètre moyen des lots de charbon produits

Lot de charbon	11/03/20	15/07/20_01	15/07/20_17
Diamètre moyen (mm)	2,12	1,87	2,02

Il est intéressant de remarquer que les répartitions granulométriques tout comme les analyses immédiates et élémentaires sont très proches pour les différents lots utilisés dans ces travaux.

3.4.2.3. Surface spécifique BET, volume poreux et diamètre moyen des pores

Les propriétés physiques suivantes ont été mesurées pour certains lots de charbon : la surface spécifique, le volume poreux et le diamètre moyen des pores.

La surface spécifique a été mesurée par adsorption / désorption d'azote à 77K. Des quantités successives d'adsorbat (ici de l'azote) sont injectées à pression et température connues, dans une enceinte de volume donné maintenue sous vide. L'échantillon à analyser est placé dans cette enceinte. Pour chaque injection d'azote, la température et la pression du système sont relevés lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. La pression partielle d'azote augmente peu à peu jusqu'à la pression de vapeur saturante. La quantité de gaz adsorbée par l'échantillon correspond à la somme des différences entre la quantité d'adsorbat injecté initialement et la quantité d'adsorbat restant en phase gazeuse à l'équilibre thermodynamique. L'ensemble des points d'équilibres (quantité adsorbée en fonction de la pression partielle d'azote) permet de tracer l'isotherme d'adsorption [43]. La surface spécifique est déterminée en appliquant la théorie BET développée par P.H. Emmett et S. Brunauer (1934).

A partir de l'isotherme d'adsorption, le volume adsorbé indiqué pour P/P_0 =1 correspond au volume d'azote adsorbé exprimé à pression ambiante et à la température de 273K. Ainsi, le volume poreux réel de l'échantillon correspond au volume d'azote adsorbé ramené à sa température d'injection de 77K.

Le diamètre moyen des pores (D_{moyen}) est calculé à l'aide de la loi de Gurvich en considérant des pores cylindriques :

$$D_{moyen} = 4 * \frac{V_{poreux}}{S_{BET}} \qquad \textit{Eq. (3-13)}$$

L'ensemble des valeurs mesurées sont indiquée Tableau 3-8. L'analyse BET pour le lot du 03/12/19 a été effectuée par l'Institut Européen des Membranes à Montpellier. L'ensemble des analyses du second lot de charbon a été réalisé par l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse.

Tableau 3-8 : Surface BET, volume poreux total et diamètre moyen de lots de charbon avant utilisation dans le réacteur de conversion

Lot de charbon	03/12/19	15/07/20
Surface BET (m^2/g)	29,6	43,1
Volume poreux total (cm^3/g)	/	0,0197
Diamètre moyen (nm)	/	1,82

Les surfaces spécifiques sont proches pour les lots de charbons utilisés dans ces travaux. Le volume poreux est comparable à du charbon issu de pyrolyse ou de gazéification [84] et relativement faible. En comparaison, le volume poreux de charbon activé est de l'ordre de 0,03 à 0,45 cm^3/g [43,84].

3.5. Procédure expérimentale

3.5.1. Expérience de référence

Pour chaque essai, le gazéifieur est alimenté avec des plaquettes forestières de pin maritime à 10% d'humidité, et la puissance électrique est fixée à 10kW.

Chaque étape de montée en régime permanent du gazéifieur est caractérisée par un seuil de température (Figure 3-13). Le gazéifieur est démarré en 2 à 3 min en utilisant un brûleur au propane jusqu'à atteindre une température dans la zone de réduction (T_{red}) de 80°C. Ensuite, le réacteur monte en température et le gaz de synthèse est envoyé à la torchère. Le moteur est démarré lorsque T_{red} dépasse 300°C et T_{rst} (température de la zone d'oxydation) 750°C (environ 30 min). La charge électrique est augmentée progressivement jusqu'au régime nominal désiré de 10kWe.

En parallèle, le réacteur de conversion des goudrons est rempli en charbon anhydre qui a été préalablement séché à l'étuve à 60°C. L'utilisation d'un charbon anhydre permet d'une part d'éviter une perte de masse lors de la montée en température, et d'autres part d'éviter des réactions supplémentaires entre l'eau provenant du charbon et les gaz permanents et les goudrons. Le four du pilote d'épuration est chauffé à la température souhaitée avec une vitesse de chauffe de 6°C/min. Le réacteur est balayé par un débit de N_2 d'environ 3 Nl/min pendant la montée en température. Une fois la température d'étude atteinte (T_2,Figure 3-13), un test de fuite est réalisé.

Une fois le régime permanent du gazéifieur atteint, une partie du gaz de synthèse alimente le réacteur de conversion des goudrons pendant environ 30min. Cette durée de prélèvement est fixée de manière à avoir un volume significatif de condensats pour les analyses ultérieures.

Pour l'arrêt du système, la charge électrique est réduite de nouveau progressivement jusqu'à l'arrêt du moteur, et le gaz de synthèse est envoyé à la torchère. Le réacteur de conversion des goudrons est refroidi sous un flux d'azote de 3 Nl/min.

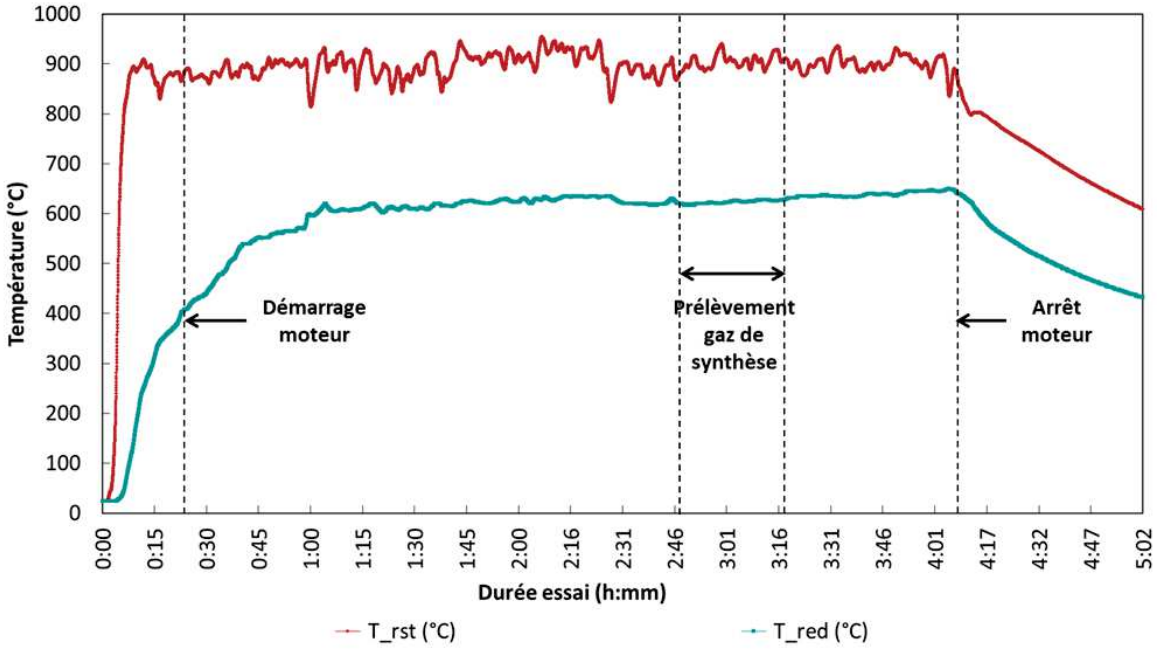

Figure 3-13 : Profil de température du gazéifieur lors d'un essai

3.5.2. Expérience avec un lit de matériaux inertes

Des expérimentations ont également été réalisées en suivant la même procédure mais avec un lit de matériaux inertes à la place du charbon. L'utilisation d'un lit d'inertes permet de s'affranchir de l'activité catalytique du charbon pour observer et quantifier uniquement les réactions homogènes. De plus, la présence d'un lit de particules solides est nécessaire afin d'améliorer les échanges thermiques entre le four et le gaz de synthèse et permettre à ce dernier d'atteindre rapidement la température de craquage souhaitée (température de consigne du four). En effet, des simulations numériques avec le réacteur vide (Annexe B) ont montré que les échanges thermiques à la paroi étaient peu efficaces à ces vitesses d'écoulement, et qu'une longueur d'environ 50 cm était nécessaire pour réchauffer le gaz de 350°C (température d'entrée) à 700°C (température de consigne du four).

Pour cela, des billes d'alumine pure (Al_2O_3) ont été utilisées, avec une distribution de taille allant de 1,25 à 3,15 mm et une surface spécifique BET de 31.5 m^2/g [102]. La répartition granulométrique des billes a été choisie afin d'être dans des conditions opératoires de vitesse et régime d'écoulement similaires aux essais sur lit de charbon.

3.5.3. Expérience avec un gaz modèle

Des essais ont également été réalisés avec un gaz de synthèse modèle n'étant ni composé de goudrons et ni d'hydrocarbures légers C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6.

Les compositions des deux bouteilles utilisées dans ces travaux sont présentées Tableau 3-9 et sont très proches de celles du gaz de synthèse généré par l'unité de gazéification dans le régime de fonctionnement choisi (voir 3.2.2 et Annexe A). Ces compositions ont été déterminées par micro GC, avec le même dispositif et le même étalonnage que ceux employés lors des essais.

Tableau 3-9 : Composition du gaz de synthèse modèle sec

Teneur gaz modèle (%vol., db)	Jusqu'au 11/06/21	A partir de 11/06/21
H_2	19,71	20,50
N_2	43,40	42,03
CH_4	2,82	2,83
CO	24,66	25,21
CO_2	9,42	9,43

3.6. Précautions expérimentales et répétabilité

3.6.1. Variabilité de la qualité du gaz de synthèse

La principale difficulté expérimentale de cette étude repose sur la variabilité de la qualité du gaz de synthèse en sortie du gazéifieur, et ce malgré l'ensemble des précautions prises pour se placer dans conditions opératoires identiques (puissance, plaquettes forestières, stabilisation des températures dans le gazéifieur, …). C'est pour cette raison que la mise en place d'un échantillonnage simultané en amont et aval du réacteur de conversion est indispensable dans ce type d'étude.

Durant cette thèse, nous avons réalisé plus de 30 essais dans les mêmes conditions de fonctionnement du gazéifieur (10kW, bois à 10% d'humidité) et avons observé que la teneur en goudrons produits pouvait varier de 4 à 19 g/Nm^3 (wb) ; les écarts sont beaucoup plus faibles sur la composition des gaz permanents. Néanmoins, des expérimentations pour lesquelles les différences de composition du gaz de synthèse étaient trop importantes ont dû être écartées notamment lorsqu'il s'agissait de comparer les taux de variation des goudrons dans des conditions opératoires de craquage différentes.

Cependant, comme nous le verrons par la suite, pour des écarts acceptables dans la composition du gaz de synthèse, les résultats de craquage montrent eux aussi une répétabilité acceptable de conversion des goudrons et des gaz mesurés.

3.6.2. Répétabilité

Au regard de la complexité du dispositif et du protocole expérimental, les sources d'erreur sont nombreuses et la répétabilité des résultats expérimentaux repose en particulier sur :

- la répétabilité de la qualité du gaz de synthèse en sortie du gazéifieur comme discuté précédemment ;
- l'homogénéité du lit de charbon (porosité, granulométrie, …) ;
- la maitrise des conditions opératoires (température, temps de séjour, teneur de l'atmosphère réactive) ;
- la qualité de l'échantillonnage (condensation de l'eau et des goudrons, débit de prélèvement) ;
- la précision des moyens analytiques (microGC, GCMS, titrage Karl-Fischer).

Pour ces raisons, de nombreuses précautions expérimentales ont été prises dont les principales sont détaillées ci-dessous :

- Attente d'un régime stationnaire au niveau du gazéifieur par le contrôle des températures en zones d'oxydation et de réduction, et contrôle de l'humidité du bois (entre 10% et 12%) ;
- Tests de fuites réalisés systématiquement avant chaque échantillonnage ;
- Conditionnement et réétalonnage très fréquents de l'analyseur « micro-GC » dans les conditions d'expérimentations (températures, plage de mesure) ;
- Temps de séjour et débit total : lors de chaque expérimentation, la masse de charbon et la hauteur du lit de charbon sont précisément mesurées afin de déterminer la porosité du lit et d'ajuster le temps de séjour, par le débit d'aspiration en sortie de la ligne d'échantillonnage ;

- Selon les conditions opératoires, une production de gaz peut se produire, et impacter le débit d'aspiration en sortie du réacteur de conversion, le calcul du temps de séjour, ou encore la maitrise de l'atmosphère réactive. La détermination de la teneur en eau est une source d'erreur potentielle importante du fait de la multitude des moyens expérimentaux et analytiques : pesée des bulleurs, condensation de l'eau, titrage Karl-Fischer. Des essais ont donc été réalisés en injectant précisément une quantité d'eau, puis en analysant l'eau en sortie par titrage Karl-Fischer après récupération par condensation. Cette erreur peut atteindre jusqu'à 5 % du débit d'eau injecté (Annexe C).

Ainsi étant donné les nombreux paramètres pris en compte, il n'est pas possible de calculer une incertitude de mesure des résultats présentés. Nous avons dans la plupart des cas menés des essais de répétabilité ; les écarts observés sur les différentes grandeurs mesurés étaient généralement inférieurs à 15 %.

Pour illustrer cette répétabilité, nous présentons en Annexe D, 2 expériences dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats obtenus pour ces deux expérimentations sont suffisamment proches pour valider les résultats et conclusions formulés dans cette étude. Il est intéressant aussi de remarquer que malgré une différence importante dans la teneur en goudrons dans le gaz de synthèse (8 789 et 13 141 mg/Nm^3), les résultats sont comparables, par exemple sur la conversion des goudrons (51% et 48%). Ceci démontre la nécessité de l'échantillonnage simultané en amont et en aval du lit de craquage. De plus il convient de préciser que nous n'avons jamais raisonné sur les résultats moyennés d'expérimentations de répétabilité car cela peut entrainer le cumul des erreurs expérimentales et compliquer l'interprétation des résultats.

Pour conclure, il convient aussi de préciser que les expériences, depuis la mise en route de l'unité de gazéification jusqu'à l'analyse des gaz et des goudrons, sont très lourdes, ce qui nous a contraint à les limiter en nombre dans le cadre de cette thèse.

Chapitre 4. Conversion du gaz de synthèse sur lit fixe de charbon

Ce chapitre présente l'étude expérimentale de la conversion du gaz de synthèse issu du gazéifieur. Le choix des conditions opératoires s'est basé sur des études de la littérature portant sur l'épuration de gaz de synthèse réels sur lit fixe de charbon [52,58,60,94]. La plupart des études ont été effectuées entre 700 et 950°C sur une plage de temps de séjour comprise entre 0,3 à 2,6s. Des taux de conversion des goudrons allant de 83% à 98,9% sont obtenus dans ces conditions. Cependant, dans ces études, plusieurs limites nous sont apparues : dans un cas, les BTX (benzène, toluène, xylène) n'ont pas été analysés [52], dans d'autres cas, la méthode expérimentale ne permettait pas systématiquement une analyse quantitative de l'ensemble des goudrons détectés [58,60,94]. Dans cette dernière étude [94], un mélange de goudrons a été récupéré par condensation en sortie d'un gazéifieur, puis a été évaporé en amont d'un réacteur de craquage dans un gaz composé uniquement de vapeur et d'azote. Cette étude donne des informations sur les goudrons convertis sur lit de charbon pour différentes teneurs en eau, mais pas en présence d'un gaz de synthèse.

Dans l'objectif de mesurer l'impact du lit de charbon sur la conversion des goudrons et sur la composition du gaz de synthèse, les conditions opératoires de référence de 800°C et 2s ont été choisies. Pour ces essais, la composition de l'atmosphère n'est pas modifiée afin de mesurer uniquement le rôle du lit sur les teneurs en goudrons, en gaz permanents et en eau sur leur conversion et leur composition.

Ce chapitre détaille dans un premier temps les grandeurs d'intérêts calculées pour évaluer les données expérimentales : taux de variation, pouvoir calorifique, puissance gaz froid, température de condensation des goudrons, et teneur en goudrons.

Les performances du charbon sur la conversion du gaz de synthèse et des goudrons sont présentées et comparées à celles d'un matériau inerte afin de quantifier son activité catalytique. Les résultats sont également comparés avec ceux issus d'expérimentations avec un gaz modèle ne contenant pas de goudrons, afin d'étudier spécifiquement le comportement du gaz de synthèse.

4.1. Grandeurs d'intérêt d'évaluation des données expérimentales

Cette étude sur la conversion du gaz de synthèse s'appuie sur le suivi de différentes grandeurs. La plupart d'entre elles (concentrations, débits) ont été présentées dans le Chapitre 3, d'autres grandeurs sont déterminées à partir de données expérimentales et sont détaillées ci-dessous.

- **Taux de variation des gaz et des goudrons**

Le taux de variation est calculé à partir des débits massiques entrants ($\dot{m}_i^e$) et sortants ($\dot{m}_i^s$) discutés partie 3.4.1.4. Les taux de variation sont déterminés par la formule suivante :

$$X_i = \frac{\dot{m}_i^s - \dot{m}_i^e}{\dot{m}_i^e} \qquad \textit{Eq. (4-1)}$$

Avec : i = H_2, CO, CH_4, CO_2, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, N_2, H_2O et l'ensemble des goudrons listés partie 3.4.1.3. Selon cette expression, $X_i > 0$ correspond à une production et $X_i < 0$ à une consommation.

- **Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du gaz de synthèse, en MJ/Nm³**

Le PCI du gaz de synthèse est calculé en considérant les concentrations molaires des gaz permanents combustibles (y_i) et leur pouvoir calorifique respectifs (PCI_i) :

$$PCI = \sum_i y_i * PCI_i \qquad \textit{Eq. (4-2)}$$

Avec i = H_2, CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6.

Concernant le PCI des goudrons, il a aussi été pris en compte selon la méthode présentée ci-dessous.

Le PCI d'une espèce combustible donnée correspond à la chaleur libérée lors de sa combustion sans considération de la chaleur latente de condensation de l'eau, avec des réactifs et des produits à température ambiante. Pour un composé de type $C_XH_YO_Z$, l'équation de combustion complète s'écrit :

$$C_XH_YO_Z + \left(x + \frac{y}{4} - \frac{z}{2}\right).O_2 \rightarrow x.CO_2 + \frac{y}{2}.H_2O \qquad \textit{Eq. (4-3)}$$

Ainsi, selon le 1er principe de la thermodynamique et la loi de Hess, le PCI de $C_XH_YO_Z$ peut être calculé à partir du bilan enthalpique suivant :

$$h^0_{C_XH_YO_Z} = x \cdot h^0_{CO_2} + \frac{y}{2} \cdot h^0_{H_2O(v)} + PCI_{C_XH_YO_Z} \cdot M_{C_XH_YO_Z} \qquad \textit{Eq. (4-4)}$$

Avec :

- $h^0_{C_XH_YO_Z}$, l'enthalpie de formation de l'espèce $C_XH_YO_Z$ à 298°K en kJ/mol (Tableau 4-1) ;
- $PCI_{C_XH_YO_Z}$, le PCI de l'espèce $C_XH_YO_Z$ en MJ/kg ;
- $M_{C_XH_YO_Z}$, la masse molaire de l'espèce $C_XH_YO_Z$ en kg/mol.

12 composés principaux sont considérés dans le calcul du PCI des goudrons : phénol, benzène, toluène, styrène, (m+p)-xylène, o-xylène, éthylbenzène, naphtalène, indène, phénanthrène, naphtalène-1-méthyl, naphtalène-2-méthyl.
Ces composés représentent 80 à 90%m. du total des goudrons ; le total de ces goudrons est ramené à 100% lors du calcul du PCI du gaz de synthèse avec goudrons.
Les goudrons représentent en moyenne 5 à 7% du PCI du gaz de synthèse.

Pour l'exploitation des résultats, nous avons également calculé la variation du PCI due à la conversion du gaz de synthèse à travers le lit de charbon. Cette variation, exprimée en %, a été calculée de la manière suivante :

$$Variation_{PCI} = \frac{PCI_{sortie} - PCI_{entrée}}{PCI_{entrée}} \qquad \textit{Eq. (4-5)}$$

Selon cette expression, $Variation_{PCI} > 0$ correspond à une augmentation du PCI et $Variation_{PCI} < 0$ à une diminution.

Tableau 4-1 : Enthalpie standard de formation des gaz permanents, de l'eau et des goudrons [103]

Gaz	**Enthalpie standard de formation à 25°C (kJ/mol)**	**Goudrons**	**Enthalpie standard de formation à 25°C (kJ/mol)**
H_2	0	Phénol	-96,4
CO	-110,5	Benzène	82,6
CO_2	-393,5	Toluène	50,4
CH_4	-74,5	Styrène	147,9
C_2H_4	52,5	Indène	163,4
C_2H_6	-83,8	Naphtalène	150,3
C_2H_2	190,9	(m+p) et o-Xylène	18,5
Eau (liquide)	-285,8	Éthylbenzène	29,9
Eau (vapeur)	-241,8	1-méthylnaphtalène 2-méthylnaphtalène	106,7
N_2	0		
		Phénanthrène	207,5

- **Puissance gaz froid en kW**

Lors de la conversion du gaz de synthèse sur un lit de charbon, le débit de gaz de synthèse peut varier du fait des réactions de craquage ou / et de conversion du charbon. Ainsi, le PCI seul ne permet pas d'estimer l'efficacité énergétique de la conversion. La puissance gaz froid est calculée à partir du débit total de gaz de synthèse ($\dot{m}_{GS}$) et de son PCI selon :

$$P = \dot{m}_{GS} . PCI \qquad \textit{Eq. (4-6)}$$

Comme pour le PCI, l'impact de la conversion sur la puissance gaz froid est observé également en calculant la variation (en %) de cette puissance entre l'entrée et la sortie du réacteur selon la relation suivante :

$$\text{Variation}_{puissance} = \frac{\text{Puissance}_{\text{sortie}} - \text{Puissance}_{\text{entrée}}}{\text{Puissance}_{\text{entrée}}} \qquad \textit{Eq. (4-7)}$$

Selon cette expression, $\text{Variation}_{\text{puissance}} > 0$ correspond à une augmentation de la puissance et $\text{Variation}_{\text{puissance}} < 0$ à une diminution.

- **Température de condensation des goudrons**

La température de condensation des goudrons a été calculée à partir du modèle développé par le TNO (« The Netherlands Organisation ») accessible sur le site internet suivant [104]. Ce modèle permet de calculer une température de condensation comprise entre -20 et 200°C. Les concentrations de 38 composés majoritaires doivent être indiquées sur base humide. Sur ces 38 composés, nos analyses comportent 31 composés qui représentent plus de 90% des espèces que nous avons identifiées en sortie du réacteur de gazéification. 7 composés ne sont pas identifiés par la méthode d'analyse utilisée dans notre étude et une concentration nulle est indiquée dans ce modèle.

4.2. Conversion du gaz de synthèse et des goudrons

Cette partie détaille la composition du gaz de synthèse et des goudrons, les teneurs en goudrons ainsi que le bilan matière en entrée et en sortie du réacteur de conversion pour une température de 808°C et un temps de séjour de 1,97s. Ainsi, l'influence du lit de charbon sur l'ensemble des grandeurs d'intérêt est discutée.

4.2.1. Composition du gaz de synthèse et des goudrons

A 808°C et 1,97s de temps de séjour, la composition du gaz de synthèse en amont et en aval du lit de charbon est donnée sur la Figure 4-1. Dans ces conditions, le lit de charbon permet de réduire la teneur en goudrons de 8,8 à 4,2 g/Nm³, soit une diminution de 52%.

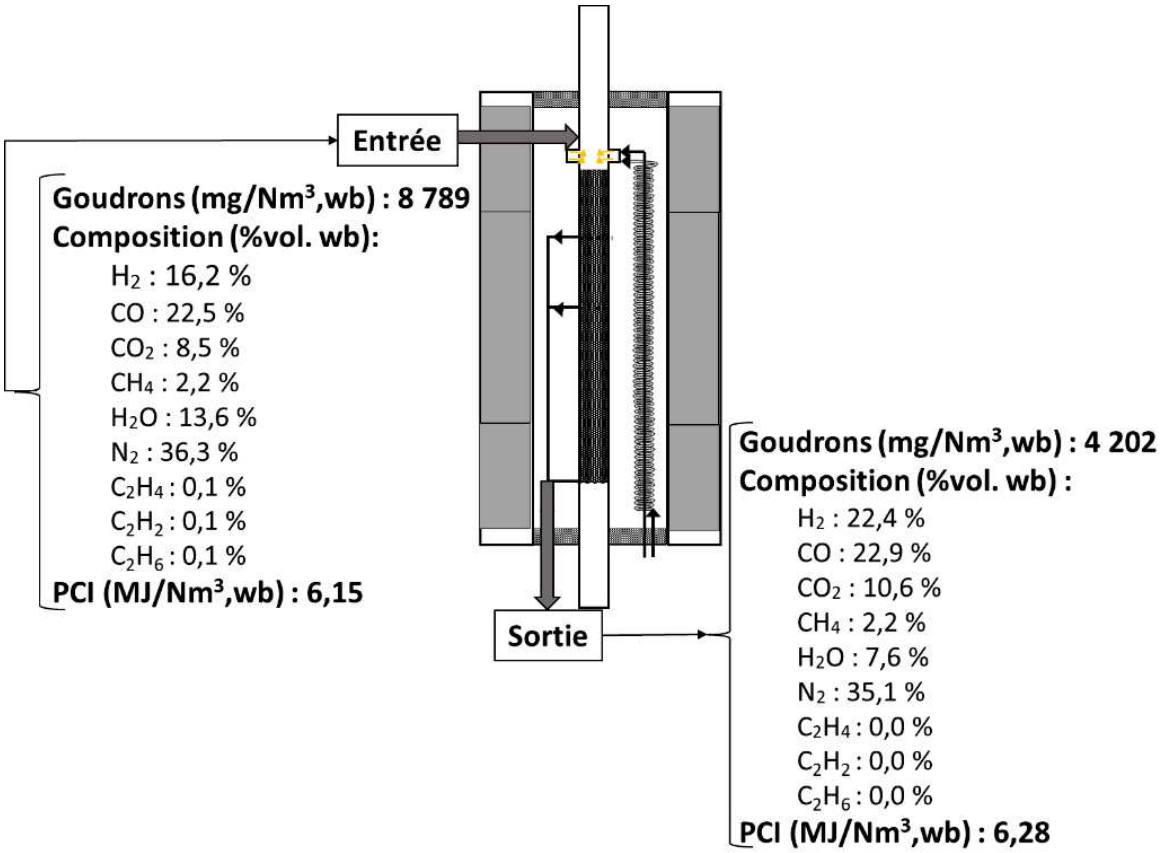

Figure 4-1 : Composition du gaz de synthèse en entrée et en sortie du réacteur de conversion des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s)

Au-delà de la réduction de la teneur en goudrons, on constate un changement dans la composition du gaz de synthèse, avec une augmentation significative de la concentration en H_2 (de 16,2% à 22,4%) et en CO_2 (de 8,5% à 10,6%) accompagnée d'une baisse de celle en eau (13,6% à 7,6%). L'augmentation de la concentration en H_2 et la diminution de celle en H_2O peut s'expliquer par l'influence de la réaction de vapogazéification du lit de charbon. L'augmentation de la concentration en CO_2 montre le rôle non négligeable de la réaction de « Water Gas-Shift (WGS) dans ces conditions opératoires. Les essais sans lit de charbon qui seront détaillés par la suite, permettront de confirmer le rôle de cette réaction.

Il est important de noter qu'une diminution de la teneur en N_2 est mesurée. Le débit d'azote étant le même en entrée et en sortie, cette diminution de concentration montre qu'une production de gaz de synthèse a lieu dans ces conditions. C'est pourquoi, par la suite, les résultats seront discutés en comparant les débits massiques de chaque composé (Figure 4-3) plutôt que leurs concentrations.

Du fait notamment de la production de H_2, le PCI du gaz de synthèse est amélioré de 6,15 à 6,28 MJ/Nm^3, en considérant les goudrons, soit une augmentation négligeable de 2,2%. En raison de la conversion des goudrons, l'augmentation du PCI sans les considérer est plus importante (5,4%). Les compositions des goudrons avant et après le lit de charbon ont également été déterminées et sont présentées (Figure 4-2). Avant craquage, les goudrons du gaz de synthèse sont composés de 8,4% de composés primaires (dont 7,7% d'acétaldéhyde), de 8% de composés secondaires (dont 5,7% de phénol) et de plus de 83% de composés tertiaires. Parmi ces composés tertiaires, on retrouve des composés mono-aromatiques, comme le benzène pour 36% ou le toluène pour 11,4% ; et des HAP comme le naphtalène pour 11,4% et l'indène pour 7,1%.

En se basant sur ces concentrations, la température de condensation des goudrons avant craquage calculée selon [104] est de 102°C.

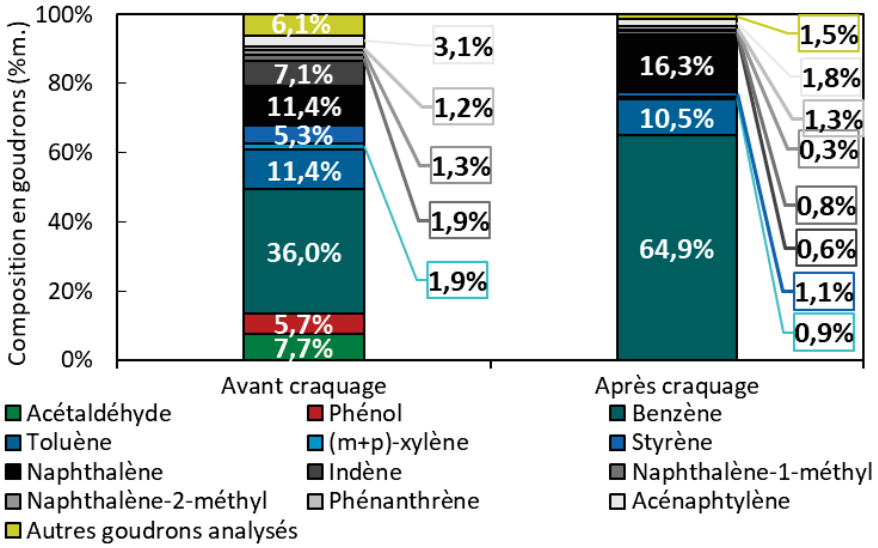

Figure 4-2 : Composition des goudrons avant et après craquage (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s)

Sur les 27 composés identifiés en entrée du réacteur (Tableau 4-2), 16 sont encore présents après craquage à 800°C et 2s. Tous les composés primaires et secondaires identifiés sont totalement convertis. Parmi les goudrons tertiaires, seul un composé aromatique monocyclique (l'éthylbenzène) et deux HAP (l'acénaphtène et le benzo(a)anthracène) sont totalement convertis. La présence de certains composés lourds avec 3 cycles (phénanthrène, acénaphtylène) ou 4 cycles (pyrène), sont responsables d'une température de condensation encore élevée de 79°C après craquage.

Tableau 4-2 : Ensemble des goudrons identifiés en entrée du réacteur lors de l'essai à 808°C et 1,97s

Goudrons primaires	Goudrons secondaires	Goudrons tertiaires
Acétaldéhyde Benzofuran	Phénol Phénol-2-methyl Phénol-3-methyl+Phénol-4-methyl 2,4-dimethylphénol 1-naphthalenol 2-naphthalenol	**Aromatiques monocycliques :** Benzène Toluène Ethylbenzène (m+p)-xylène O-xylène Styrène **HAPs :** Naphtalène Naphthalene-1-methyl Naphthalene-2-methyl Acénaphtylène Acénaphtène Indène Fluorène Phénanthrène Anthracène Fluoranthène Pyrène Benzo(a)anthracène

Une baisse significative de la teneur en goudrons tertiaires dans le gaz est mesurée, elle diminue de 3163 à 2953 mg/Nm^3. Cependant, une augmentation de la concentration massique est observée pour le benzène et le naphtalène tandis que la concentration en toluène est stable (Figure 4-2). Pour le benzène par exemple, sa teneur dans le gaz diminue de 1005 à 477 mg/Nm^3, mais sa concentration massique dans l'ensemble des goudrons augmente de 36% à 64,9%.
Ces 3 composés sont les plus réfractaires et ont les taux de variation les plus faibles ; ce résultat sera validé par la suite.

En résumé, la teneur en sortie de 4,2 g/Nm^3 est encore largement supérieure au seuil (de l'ordre de 100 mg/Nm^3) préconisé par les experts avant injection en moteur à combustion interne. Le benzène, voire les BTEX en général (benzène, toluène, éthylbenzène et les xylènes), ne sont pas considérés comme problématiques lors de l'injection dans un moteur [32]. Ainsi, les teneurs hors benzène et hors BTEX sont de respectivement 1 474 et 985 mg/Nm^3, wb. Ces grandeurs sont encore trop élevées et l'optimisation des conditions opératoires sera discutée au chapitre suivant.

4.2.2. Bilan massique et taux de variation sur lit de charbon

Le bilan massique de la conversion est détaillé Figure 4-3 où apparaissent les débits de chaque composé.

Les consommations / productions de charbon (par gazéification / cokéfaction) n'apparaissent pas dans ces bilans car les quantités produites / consommées sont faibles (< 8 g) et la pesée précise du lit de charbon après conversion n'a pas été possible compte tenu du dispositif expérimental. Cependant, nous avons déterminé la consommation ou la production de charbon par différence sur le bilan carbone des produits en amont et en aval du lit de charbon. Au maximum, la consommation de charbon représente 4% massique du débit total entrant.

Sur l'essai présenté ici, une consommation de charbon de 0,81 g/h a été calculée par bilan carbone. En ajoutant cette consommation de charbon au débit total entrant, l'erreur sur le bilan total présenté ici est de -0,97%. A noter que pour certaines expérimentations présentées dans cette étude, l'erreur a parfois atteinte 6%.

La puissance gaz froid (avec goudrons) passe de 352W avant craquage à 371W après ; soit une augmentation de 5,5%. Sans considérer les goudrons, cette augmentation est de 8,9%.

A partir de ces débits, les taux de variations des goudrons et des gaz permanents ont été calculés et sont présentés Figure 4-4. Un taux de variation des goudrons de -51% est déterminé en se basant sur les débits mesurés simultanément en entrée et en sortie. Concernant les gaz permanents, on observe une production de tous les gaz principaux et en particulier une augmentation de 43% du débit de H_2 et une baisse similaire du débit de H_2O. Sur ce graphique, ne sont pas représentés le C_2H_2, C_2H_4 et C_2H_6 qui sont consommés à respectivement 100%, 98% et 89%.

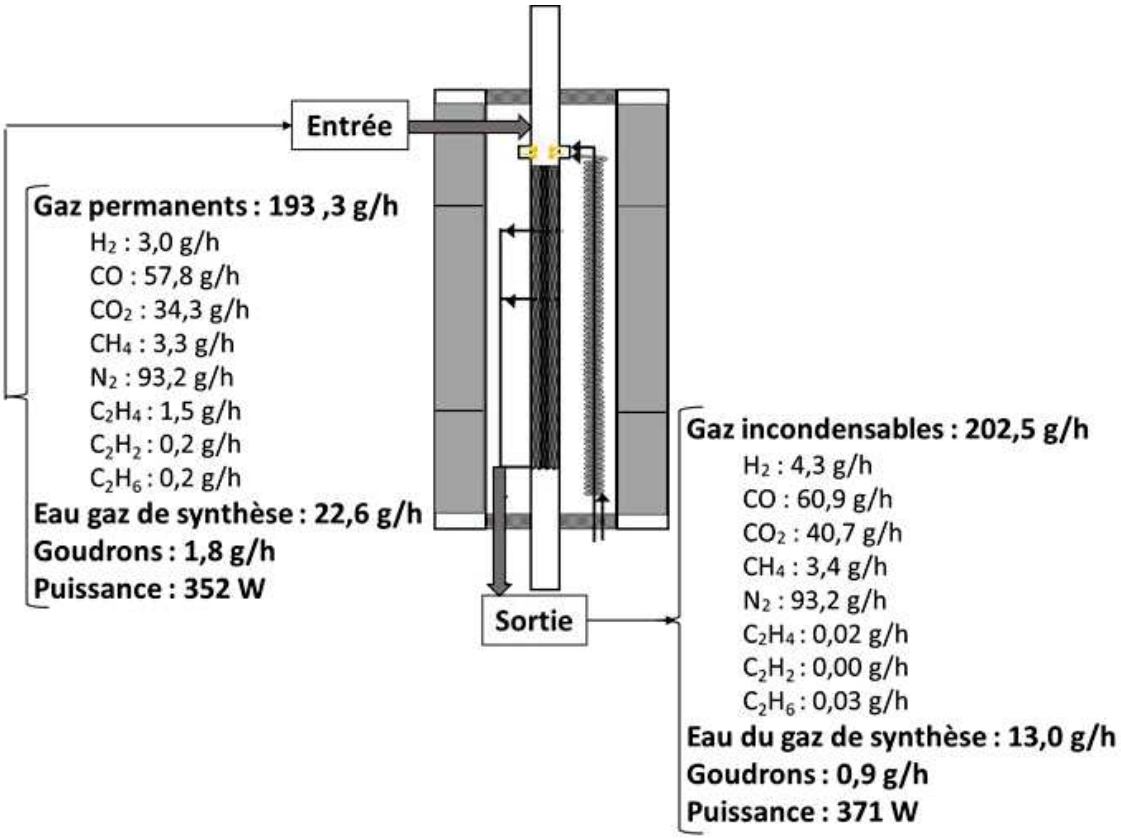

Figure 4-3 : Bilan matière (hors charbon) lors de la conversion du gaz de synthèse (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s)

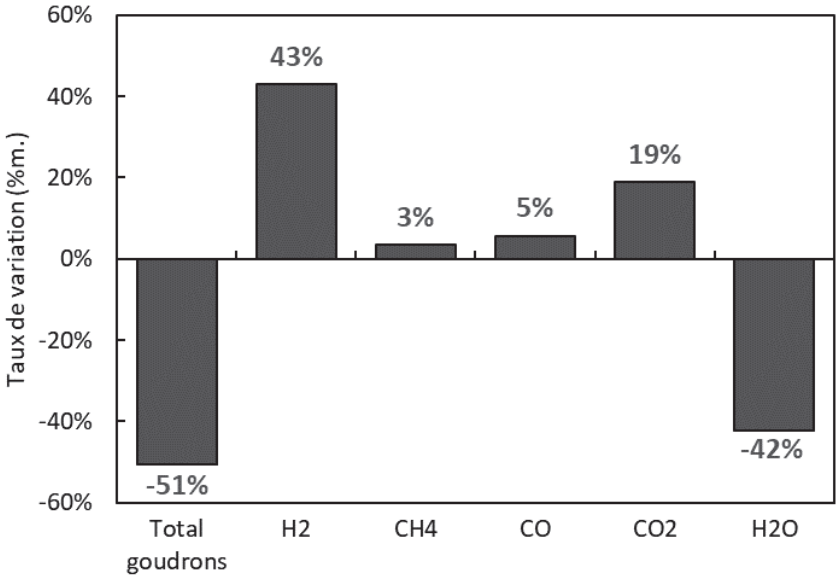

Figure 4-4 : Taux de variation des goudrons total, des gaz permanents principaux (H_2, CH_4, CO, CO_2), et de l'eau (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s)

4.2.3. Efficacité du charbon pour la conversion des goudrons

Pour déterminer l'efficacité du lit de charbon, plusieurs essais ont également été effectués sur lit d'inertes à 800°C et 2s. La teneur initiale en goudrons ayant aussi un impact (voir partie 5.5 du Chapitre 5), l'essai avec la teneur la plus proche de l'essai sur charbon a été retenu pour cette partie, soit 9 195 mg/Nm³.

Dans ces conditions sur lit d'inertes, un taux de variation des goudrons de -11%, par craquage thermique a été mesuré (Figure 4-5). Palla Assima et al. [58] ont observé un taux de variation similaire de -16% à 795°C et 1,4s sur lit d'alumine pour un gaz de synthèse réel. Ce taux de variation était identique avec le réacteur vide, confirmant le caractère inerte de l'alumine dans ces conditions.

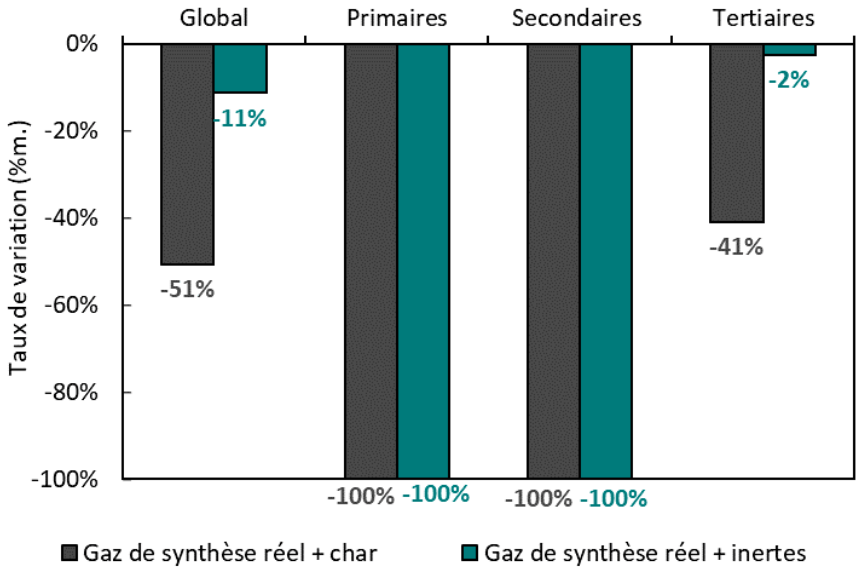

Figure 4-5 : Comparaison des taux de variation des classes de goudrons sur lit de charbon et lit d'inertes (800°C ; 2s)

De plus, la conversion de 51% des goudrons à travers le lit de charbon montre que le craquage catalytique est majoritaire devant le craquage thermique.

Les goudrons primaires et secondaires sont eux totalement convertis par craquage thermique. Feng et al. [74] ont observé une conversion totale du phénol (composé secondaire majoritaire ici) en phase homogène en présence de H_2O ou CO_2.

L'effet catalytique du lit de charbon est surtout significatif sur les composés tertiaires, qui sont convertis à 41% contre seulement 2% par craquage thermique.

Sur lit d'inertes, ce taux de variation des composés tertiaires de -2% peut paraitre faible au regard du taux global de variation de -11%. Ce taux de variation global, qui inclut la conversion de 100% des composés primaires et secondaires, correspond à une consommation de 0,23 g/h de goudrons. Mais en fait, 0,44 g/h de goudrons tertiaires sont consommés (soit une conversion de 24%) et 0,39 g/h de goudrons tertiaires sont simultanément produits à travers des réactions mettant en jeu les goudrons et le gaz de synthèse (soit une production de 22%). Ceci explique le taux de variation apparent de seulement -2%. Sur lit de charbon, 0,62 g/h de goudrons tertiaires sont consommés (soit une conversion de 41%) et aucun composé tertiaire n'est produit.

Nous nous sommes ensuite intéressés en détail aux goudrons tertiaires pour identifier les composés formés et ceux consommés. Les taux de variation des goudrons tertiaires monoaromatiques (Figure 4-6) et HAP (Figure 4-7) sont comparés sur lit de charbon et lit d'inertes.

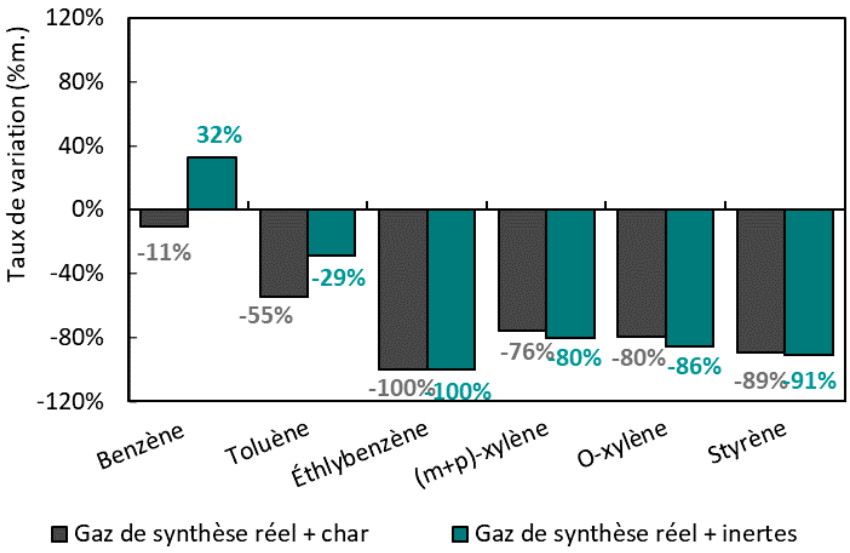

Figure 4-6 : Taux de variation des goudrons monoaromatiques sur lit de charbon et lit d'inertes (800°C ; 2s)

Les composés tertiaires alkylés tels que l'éthylbenzène, les xylènes et le styrène sont convertis par craquage thermique, les taux de variation étant similaires dans les 2 configurations (Figure 4-6). Le toluène est moins converti sur lit d'inertes (29%) que sur lit de charbon (55%). Une production de benzène de 32% est même observée sur lit d'inertes alors qu'il est consommé à 11% sur lit de charbon.

Cette production est en partie due à la conversion des autres composés aromatiques. Dans sa thèse, Hervy M. [43] a observé la conversion de l'éthylbenzène en gaz permanents et en goudrons dès 650°C pour un temps de séjour de 0,47s par craquage thermique. Les goudrons produits sont, par quantité décroissante, le styrène, le toluène et le benzène. Avec l'augmentation de la température jusqu'à 745°C, la production de benzène devient supérieure grâce au craquage du toluène. Cette évolution a été expliquée par les réactions dites de déméthylation de l'éthylbenzène et du toluène.

Dans notre expérimentation (en utilisant un mélange de gaz de synthèse et de goudrons réels), l'ensemble des monoaromatiques (du toluène au styrène) peuvent subir ces réactions de déméthylation produisant du benzène et du CH_4. Les taux de variation du CH_4, sur lit de charbon et d'inertes, seront discutés par la suite pour confirmer ou non ce mécanisme (voir partie 4.3).

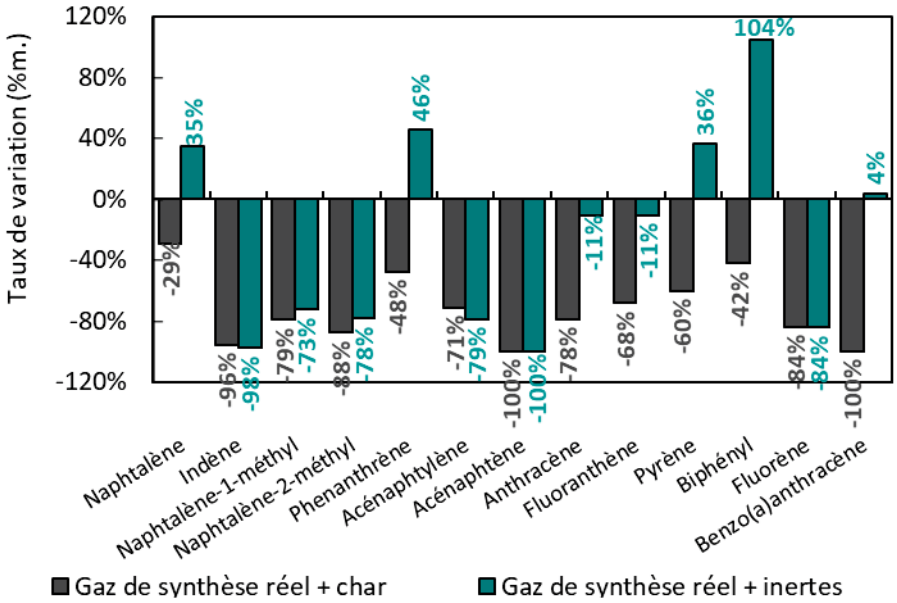

Figure 4-7 : Taux de variation des goudrons HAP sur lit de charbon et lit d'inertes (800°C ; 2s)

La Figure 4-7 montre que l'ensemble des HAP présents en entrée ont des taux de variation négatifs (consommation) sur lit de charbon, confirmant son activité catalytique pour la conversion de l'ensemble des composés tertiaires. Sur lit d'inertes cependant, on note que 5 composés sont produits par craquage thermique : le naphtalène (35%), le phénanthrène (46%), le pyrène (36%), le biphényl (104%) et le benzo(a)anthracène (4%).

Par craquage thermique, la production de 46% de phénanthrène peut être due à la consommation de 98% d'indène (par le mécanisme présenté Figure 2-3). La formation de 35% naphtalène peut être expliquée en partie par la conversion totale du phénol (par le mécanisme présenté Figure

2-2). Plusieurs auteurs [58,60] ont observé le reformage thermique de composés secondaires et de composés tertiaires légers en naphtalène, voire aussi en pyrène et anthracène, par des réactions dites de décarboxylation. Ces réactions peuvent expliquer les productions de naphtalène et de pyrène sur lit d'inertes. Palla Assima et al. [58] ont observé la production de naphtalène à partir de phénol lors du reformage thermique d'un mélange réel à 870°C et 1,4s. Le naphtalène peut également être produit par des réactions de déméthylation du naphtalène-1-méthyl et du naphtalène-2-méthyl qui sont convertis à respectivement 73% et 78% sur lit d'inertes (Figure 4-7).

La formation de biphényl et de composés à 4 cycles, comme le pyrène et le benzo(a)anthracène, peut être le signe de mécanismes de formation de précurseurs de suies [46,57,63]. Buentello-Montoya et al. [63] ont mis en avant un mécanisme de formation de coke à partir de benzène, avec le biphényl comme intermédiaire réactionnel (Figure 2-11). Ce mécanisme peut s'appliquer au benzène présent initialement ou formé, comme observé ci-dessus. Ce type de mécanisme est confirmé par la production de 1,03 g/h de coke mesurée sur lit d'inertes lors de notre expérimentation.

Pour résumer, la comparaison du craquage observé sur lit d'inertes a permis de quantifier l'activité catalytique du charbon : la conversion due spécifiquement au craquage hétérogène est de 39% à 800°C et 2s. Outre le fait d'obtenir un taux de variation beaucoup plus élevé, le charbon permet, dans ces conditions opératoires, de convertir l'ensemble des goudrons tertiaires soit totalement soit partiellement. Sur lit d'inertes, des goudrons sont produits comme le pyrène, le phénanthrène, le naphtalène, le biphényl et le benzo(a)anthracène. Ces composés ont des températures de condensation élevées qui peuvent être problématiques pour l'utilisation du gaz de synthèse en aval.

La production de ces composés montre également que les composés aromatiques sont convertis par des réactions de déalkylation, qui d'après la littérature produiraient notamment du CH_4. Les composés HAP formés interviennent dans des mécanismes de formation de coke, ce dernier pouvant former par la suite du H_2 ou du CO. Afin de discuter des chemins réactionnels, les taux de variation des incondensables, de l'eau et du carbone solide (consommation de charbon et production de coke) ont été comparés sur lit d'inertes et avec gaz modèle et sont présentés par la suite.

4.3. Bilan molaire et hypothèses sur les réactions mises en jeu

4.3.1. Premières observations

Afin de mieux comprendre les réactions mises en jeu et le rôle des goudrons dans la modification de la composition du gaz de synthèse, nous nous sommes intéressés aux débits molaires de consommation et production des différentes espèces chimiques. Ces débits sont calculés par différence entre les débits en sortie et en entrée du lit de charbon. Le Tableau 4-3 donne les débits de conversion des gaz permanents, goudrons et charbon. Cinq configurations sont discutées dans cette partie :

- gaz réel sur lit de charbon ;
- gaz réel sur lit d'inertes ;
- gaz modèle sur lit de charbon ;
- gaz modèle sur lit d'inertes ;
- gaz composé uniquement de N_2 (88,3%vol.) + H_2O (11,7%vol.) sur lit de charbon.

Tableau 4-3 : Débit de conversion en mol/h pour les 5 configurations à 800°C et 2s

Gaz **Lit** **Nom de l'essai**	**Réel** **Charbon** **GEK 14**	**Réel** **Inertes** **GEK 15**	**Modèle** **Charbon** **Model_08**	**Modèle** **Inertes** **Model_30**	**N_2 + H_2O (11,7%vol.)** **Charbon**
Temps de séjour (s)	1,97	1,92	1,99	2,02	2,22
Conversion (mol/h)					
H_2	0,638	0,367	0,456	0,258	0,632
CH_4	0,007	0,033	-0,029	-0,007	0,013
CO	0,113	-0,260	0,084	-0,246	0,340
CO_2	0,146	0,256	0,181	0,246	0,140
C_2H_4	-0,051	-0,039	/	/	/
C_2H_2	-0,008	-0,007	/	/	/
C_2H_6	-0,007	-0,004	/	/	/
H_2O	-0,531	-0,327	-0,483	-0,332	-0,657
Charbon / coke	-0,067	0,086	-0,235	0,008	-0,493
Goudrons	-0,009	-0,002	/	/	/

Les débits de conversion sont d'abord discutés pour l'essai avec **le gaz de synthèse réel sur lit de charbon** (première colonne de résultats). En faisant l'hypothèse que l'ensemble du charbon consommé (0,067 mol/h) est converti en H_2 par vapogazéification (Eq. (4-8)), cela ne représente qu'une production de 0,067 mol/h de H_2, soit 10,5% de la production totale (0,638 mol/h) de H_2.

Par conséquent, d'autres réactions comme la WGS, le reformage des goudrons ou le reformage des hydrocarbures légers jouent un rôle important dans la production de H_2.

$$C_{(s)} + H_2O \rightarrow CO + H_2 \qquad \textit{Eq. (4-8)}$$

Afin de savoir si la quantité de H_2 manquante provient de la conversion des goudrons, on peut faire l'hypothèse que l'ensemble des goudrons convertis (0,009 mol/h) le sont sous forme de H_2. La réaction produisant du coke et de l'hydrogène (Eq. (4-8)) a souvent été mentionnée pour la conversion des composés tertiaires polycycliques. Cette réaction irait de plus dans le sens d'une production de carbone qui par gazéification pourrait mener à une production supplémentaire de H_2.

$$C_xH_y \longrightarrow x\,C + \left(\frac{y}{2}\right) H_2 \qquad \textit{Eq. (4-9)}$$

La composition moyenne des goudrons avant craquage a été calculée en considérant les 12 goudrons principaux (comme pour le calcul du PCI avec goudrons, partie 4.1). En considérant que les goudrons sont composés en moyenne de molécules à 6 carbones et les hydrocarbures de molécules à 2 carbones, les formules respectives suivantes sont considérées : $C_{6,00}H_{5,89}$ pour les goudrons, et $C_{2,00}H_{4,00}$ pour les hydrocarbures légers. Par formation de coke (Eq. (4-9)), en négligeant la part de O dans les goudrons, la conversion de 51% des goudrons correspond à une production de H_2 de 0,035 mol/h soit une part de seulement 5,4% dans la production totale de H_2. La part des goudrons est donc négligeable dans la production de H_2, et sa production est majoritairement due aux réactions hétérogènes gaz – charbon et homogènes entre gaz permanents et vapeur.

Rappelons ici que ce raisonnement et ce calcul visent à évaluer l'ordre de grandeur de l'impact maximal des goudrons dans la production de H_2, car bien sûr de nombreuses autres réactions interviennent dans la production de H_2, par exemple la WGS :

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \textit{Eq. (4-10)}$$

A travers cette réaction, la production totale de CO_2 mesurée (0,146 mol/h) serait donc responsable d'une production de H_2 équivalente (soit 23% de la production totale de H_2). Cette hypothèse irait dans le sens de la consommation d'eau mesurée mais pas dans celui de la production de CO.

La production supplémentaire de H_2 peut également venir de la conversion des hydrocarbures légers tels que l'éthylène (C_2H_4), l'acétylène (C_2H_2) et l'éthane (C_2H_6). Ces composés peuvent être transformés sous forme de coke et H_2 via l'Eq. (4-9) ou subir des réactions de reformage à la vapeur [105] (Eq. (4-11)).

$$C_xH_y + x.H_2O \longrightarrow x.CO + \left(x+\frac{y}{2}\right).H_2 \qquad \textit{Eq. (4-11)}$$

Le craquage des hydrocarbures légers en coke et H_2 (Eq. (4-9)) produirait 20,3% du H_2, et le reformage à la vapeur (Eq. (4-11)) en produirait 40,9%. Ce reformage à la vapeur des hydrocarbures légers produirait également 115% du CO et pourrait expliquer la production mesurée.

Ces réactions Eq. (4-9) et Eq. (4-11) produisent du coke, mais expérimentalement une consommation de charbon est mesurée à cause de la vapogazéification. Il est donc difficile de conclure sur le mécanisme préférentiel avec cet essai. A noter que le reformage thermique des 3 hydrocarbures légers (C_2H_4, C_2H_2, C_2H_6) peut également mener à la formation de CH_4 dès 750°C et en présence de vapeur [105].

Pour résumer, en première approximation, la part des réactions dans la production de H_2 peut être estimée à 11,3% pour la vapogazéification, 5,4% pour le craquage des goudrons, 22,9% pour la WGS, et entre 20,3% et 40,9% pour les hydrocarbures légers selon les différentes réactions possibles. Avec ces hypothèses de réactions, la production maximale de H_2 serait de 80% de celle mesurée. Ceci montre que ces hypothèses ne sont pas suffisantes pour expliquer la production de H_2, et que d'autres réactions intervenant dans la production / consommation des espèces chimiques doivent être considérées.

Concernant le CH_4, sa production de 3,5% peut également provenir de la conversion de goudrons ou de réactions de méthanation.

Par conversion des goudrons, la formation de coke peut mener aussi à la production de CH_4 (Eq. (4-12)). Du CH_4 peut également être produit par des réactions de déalkylation de composés aromatiques alkylés en aromatiques plus légers (Eq. (4-13)) ou totalement en CH_4 (Eq. (4-14)) :

$$C_xH_y \longrightarrow \left(x-\frac{y}{4}\right)C + \left(\frac{y}{4}\right)CH_4 \qquad \textit{Eq. (4-12)}$$

$$C_xH_{(2x+2)} \longrightarrow C_{x-1}H_{2(x-1)} + CH_4 \qquad \textit{Eq. (4-13)}$$

$$C_xH_y + \left(\frac{4x - y}{2}\right)H_2 \longrightarrow xCH_4 \qquad \textit{Eq. (4-14)}$$

En considérant l'Eq. (4-12), la consommation des 0,009 mol/h de goudrons sur lit de charbon peut mener à la formation de 0,017 mol/h de CH_4, ce qui est supérieur au 0,007 mol/h mesuré (Tableau 4-3).

Le CH_4 peut également être produit par les réactions de méthanation présentées dans le Tableau 4-4. Au-delà de 550-650°C (sans catalyseur), ces réactions présentées sont toutes orientées dans le sens de consommation du CH_4 [46,106,107], et ce d'autant plus en présence d'un lit de charbon [46]. L'aspect catalytique du lit de charbon sur ces réactions sera discuté ci-après par comparaison avec les essais sur lit d'inertes. La formation de CH_4 par conversion des goudrons semble donc plus probable que par les réactions de méthanation.

Tableau 4-4 : Réactions possibles de consommation du CH_4 et leur température d'équilibre

Réaction	Température d'équilibre (°C)	
$CH_4 \leftrightarrow C + 2.H_2$	557	Eq. (4-15)
$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2.H_2 + 2.CO$	640	Eq. (4-16)
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3.H_2 + CO$	625	Eq. (4-17)

Ces essais montrent qu'il est difficile de conclure sur les réactions mises en jeu et la contribution de chacune d'elles du fait des multiples interactions possibles. Le découplage des réactions mises en jeu à travers les essais sur lit d'inertes et avec un gaz modèle (sans hydrocarbures et goudrons) devrait permettre d'apporter un éclairage sur ces aspects.

4.3.2. Rôle du charbon sur la conversion du gaz de synthèse modèle

Cette partie vise à comprendre le rôle du charbon sur la conversion du gaz de synthèse, en s'affranchissant des goudrons et des hydrocarbures légers (C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6). Des expériences avec de l'azote et de l'eau ont d'abord été réalisées pour quantifier la part de la vapogazéification dans ces conditions.

4.3.2.1. Injection de N_2 + H_2O sur lit de charbon

Les essais avec le gaz de synthèse réel sur lit de charbon ont montré que la réaction de vapogazéification ne serait responsable que de 10,5% au maximum de la production totale de H_2. La production de H_2 semble donc principalement provenir de réactions qui se déroulent en phase homogène. Plusieurs auteurs [108,109] ont mis en avant l'effet inhibiteur du H_2 sur la réaction de vapogazéification. Cette inhibition est due à la cinétique d'adsorption du H_2, initialement présent

dans le gaz de synthèse, qui est plus rapide que celle de la vapeur. En présence de H_2, moins de sites actifs du charbon sont alors accessibles pour les molécules de H_2O.
Pour vérifier cette tendance, un essai dans les mêmes conditions (803°C et 2,22s) avec un gaz composé uniquement d'azote (88,3%vol.) et de vapeur d'eau (11,7%vol.) a été réalisé. Les résultats de cette expérience montrent qu'avec un gaz ne contenant pas de H_2 initialement, la quantité de charbon consommée est nettement plus importante (0,493 mol/h contre 0,072mol /h) pour une production de H_2 similaire (0,632 contre 0,668 mol/h) (Tableau 4-3).
Ainsi, un jeu de 3 réactions a été considéré pour cet essai : la vapogazéification, la WGS et la réaction de Boudouard :

$$C + CO_2 \rightarrow 2\,CO \qquad \textit{Eq. (4-18)}$$

Cette dernière réaction a été considérée car les quantités consommées de charbon et de CO_2 ne peuvent pas être uniquement expliquées par la vapogazéification et la WGS.

En considérant ce jeu de réactions, les débits molaires des gaz produits / consommés par chacune de ces 3 réactions sont indiqués Tableau 4-5. Pour cet essai, la démarche suivante a été mise en œuvre pour proposer une contribution des réactions. Nous avons ici un système de 3 équations que sont les 3 réactions chimiques (les 3 premières lignes du tableau) faisant intervenir 5 espèces chimiques (les 5 dernières colonnes du tableau). Ce type de tableau est complété de la manière suivante *:*

- Pour chaque réaction, une espèce est choisie comme étant l'inconnue ; son débit est fixé et ceux des autres espèces sont calculés d'après la stœchiométrie de la réaction. Dans le Tableau 4-5, l'espèce choisie comme étant l'inconnue de la réaction de vapogazéification est H_2O, son débit y est donc fixé. De même, l'inconnue de la WGS est le H_2 et l'inconnue de la réaction de Boudouard est le CO ;

- Pour chaque espèce chimique, le bilan calculé (4ème ligne du tableau) correspond à la somme des débits de cette espèce calculés pour chacune des réactions. L'écart entre ce bilan calculé et le bilan mesuré expérimentalement (5ème ligne du tableau) est indiqué en dernière ligne. Enfin, le débit des espèces choisies comme étant des inconnues est ajusté pour minimiser ces écarts selon la méthode des moindres carrés.

Ainsi, ce jeu de 3 réactions permet de reproduire convenablement les productions / consommations des gaz. L'écart absolu entre les valeurs calculées et les valeurs mesurées est inférieur à 3% pour les gaz permanents et le charbon (Tableau 4-5). L'écart plus élevé de 5% pour

l'eau peut être expliqué par les sources d'erreur plus importantes pour la détermination de la quantité d'eau (pesée des bulleurs, condensation de l'eau, titrage Karl-Fischer), et nous parait néanmoins acceptable.

Tableau 4-5 : Bilan molaire et expérimental par espèces avec un jeu de 3 réactions (N_2 + H_2O ; lit de charbon ; 803°C ; 2,22s)

	Bilan molaire des espèces (mol/h) (sortie - entrée)				
	H_2O	**CO**	**H_2**	**Charbon**	**CO_2**
$C_{(s)} + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	-0,463	0,463	0,463	-0,463	/
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-0,159	-0,159	0,159	/	0,159
$C_{(s)} + CO_2 \rightarrow 2.CO$	/	0,035	/	-0,018	-0,018
Bilan calculé par les réactions	-0,622	0,339	0,622	-0,481	0,142
Bilan mesuré expérimentalement	-0,657	0,340	0,632	-0,493	0,140
Écart : $\frac{\text{Mesuré} - \text{Calculé}}{\text{Mesuré}}$ (%)	**-5,3**	**0,3**	**1,5**	**-2,4**	**-1,3**

Ces résultats montrent que dans cette configuration simple, la vapogazéification et la WGS contribuent à respectivement 74% et 26% de la production de H_2. La vapogazéification est également majoritaire dans la production de CO (89%) et dans la consommation de charbon (93%), du fait de la cinétique bien plus faible de la réaction de Boudouard [108]. Par ailleurs, 31% du CO produit par vapogazéification (0,463 mol/h) et par Boudouard (0,035 mol/h) est consommé par la WGS. Ces essais en configuration simplifiée permettent essentiellement de confirmer l'inhibition de la vapogazéification par le H_2 notamment.

4.3.2.2. Gaz modèle et lit de charbon

Des essais ont ensuite été réalisés avec le gaz modèle sur lit de charbon pour évaluer spécifiquement l'influence du charbon sur la conversion des gaz permanents principaux (H_2, CH_4, CO et CO_2) et de H_2O. L'ensemble des réactions observées lors des essais avec N_2 + H_2O sur lit de charbon ont été couplés avec celle de reformage du CH_4 qui est observé sur lit de charbon avec une consommation mesurée de -0,029 mol/h (Tableau 4-3 page 120). Dans ce modèle, le reformage du CH_4 est considéré uniquement à la vapeur même si ce dernier peut être aussi reformé au CO_2 ou décomposé en carbone solide comme expliqué Tableau 4-4. Mais cette hypothèse vise seulement à estimer la part maximale de CH_4 qui pourrait être convertie en H_2. C'est pourquoi nous considérons uniquement la réaction de conversion du CH_4 produisant le plus de H_2.

Ainsi, le jeu de 4 réactions proposé dans le Tableau 4-6 permet dans cette approche simplifiée d'expliquer les débits expérimentaux mesurés pour chaque espèce.

Tableau 4-6 : Bilan molaire et expérimental par espèces avec un jeu de 4 réactions (gaz modèle ; lit de charbon ; 805°C ; 1,99s)

	Bilan molaire des espèces (mol/h) (sortie - entrée)					
	H_2	**CH_4**	**CO**	**CO_2**	**H_2O**	**C (s)**
$C_{(s)} + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	0,220	/	0,220	/	-0,220	-0,220
$C_{(s)} + CO_2 \rightarrow 2.CO$	/	/	0,024	-0,012	/	-0,012
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	0,190	/	-0,190	0,190	-0,190	/
$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3.H_2$	0,088	-0,029	0,029	/	-0,029	/
Bilan calculé par les réactions	0,498	-0,029	0,083	0,178	-0,439	-0,232
Bilan mesuré expérimentalement	0,456	-0,029	0,084	0,181	-0,483	-0,235
Écart : $\frac{\text{Mesuré} - \text{Calculé}}{\text{Mesuré}}$ (%)	**-9,2**	**0,3**	**0,3**	**1,4**	**-8,9**	**-1,2**

On retrouve l'effet inhibiteur du H_2 sur la vapogazéification qui n'est plus responsable que de 44% de sa production (contre 74% en présence d'azote uniquement). Le reste du H_2 est produit par la WGS à 38% et par le reformage à la vapeur du CH_4. La réaction de Boudouard reste négligeable avec une part de 5% dans la consommation de carbone et de 9% dans la production de CO.

4.3.3. Rôle des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse sur lit d'inertes

Cette partie vise l'étude du rôle des réactions homogènes uniquement (sur lit d'inertes) dans la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers. Dans ce but, les expérimentations réalisées avec le gaz modèle sont comparées à celles avec le gaz réel.

Les taux de variation des goudrons, des hydrocarbures légers et du gaz de synthèse pour ces deux configurations sur lit d'inertes sont représentés Figure 4-8.

En comparant les conversions dans ces deux configurations, nous observons que :

- Avec le gaz de synthèse réel, le taux de variation des goudrons est de -11% et celui des hydrocarbures légers C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 de respectivement -100%, -70% et -46% ;
- Avec le gaz de synthèse réel, le taux de production de H_2 est supérieur de 7% absolu à celui obtenu avec un gaz sans goudrons ni hydrocarbures légers ;

- Du CH_4 est produit pour 14% avec le gaz réel alors qu'il n'est pas consommé avec le gaz modèle (aux erreurs expérimentales près), ce qui est conforme avec la littérature. Dufour A. [110] a mesuré une conversion inférieure à 5% à 1000°C et 2s dans un réacteur vide et avec un gaz composé initialement de CH_4 (14%), CO (19%), CO_2 (14%), H_2O (30%), N_2 (7%) ;
- Les taux de variation des autres gaz sont proches dans les 2 configurations : une consommation de CO autour de 12%, une consommation de H_2O de 25% et une production de CO_2 de 30%.

De plus, une production de carbone de 0,086 mol/h est mesurée avec le gaz réel contre 0,008 mol/h avec le gaz modèle (Tableau 4-3 page 120).
Ces résultats semblent donc montrer que la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers joue un rôle dans les productions de CH_4, de carbone solide et de H_2.

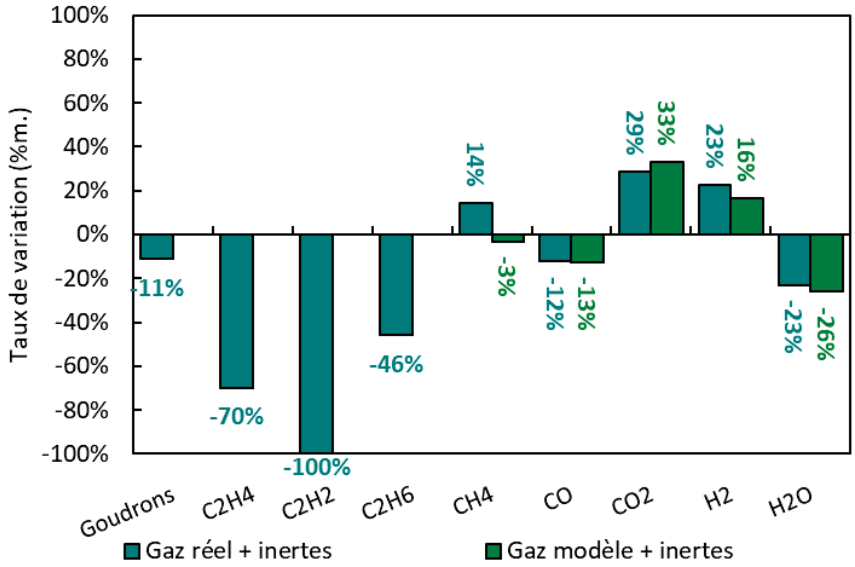

Figure 4-8 : Taux de variation pour les essais avec gaz réel et gaz modèle sur lit d'inertes (800°C ; 2s)

Dans cette configuration avec le gaz réel, il n'a pas été possible de proposer une contribution des réactions comme précédemment (partie 4.3.2) du fait de la multitude des réactions possibles impliquant les goudrons, les hydrocarbures légers et le gaz de synthèse. Néanmoins, une démarche similaire à celle détaillée partie 4.3.1 est proposée en considérant que les goudrons sont composés en moyenne de molécules à 6 carbones et les hydrocarbures légers de molécules à 2 carbones. Les formules respectives suivantes sont considérées : $C_{6,00}H_{5,94}$ pour les goudrons, et $C_{2,00}H_{4,05}$ pour les hydrocarbures légers.

En supposant que l'intégralité des goudrons sont convertis en H_2 (Eq. (4-9)) ou CH_4 (Eq. (4-12)), ils seraient responsables au maximum de respectivement 20,4% ou 15,4% de la production de coke (Tableau 4-7). La production de coke proviendrait donc plutôt de la conversion des hydrocarbures légers (59% de la quantité totale). Ce chemin réactionnel est d'autant plus justifié qu'il permettrait d'expliquer la production de CH_4, avec une production potentielle de CH_4 de 146% et donc supérieure à la quantité mesurée. Uniquement par la réaction donnant du CH_4 (Eq. (4-12)), la part maximale de coke produite (par les goudrons et les hydrocarbures légers) est de 74%. Ce qui montre qu'une partie des hydrocarbures légers est probablement converti par la réaction (Eq. (4-9)) qui peut produire jusqu'à 115% du coke mesuré. Concernant le gaz de synthèse, les goudrons contribueraient au maximum à 2% de la production de H_2 (Eq. (4-9)) et 13% de la production de CH_4 (Eq. (4-12)).

En résumé, la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers sur lit d'inertes génère au moins du H_2, du CH_4 et du carbone solide. La production de CH_4 confirme la présence de mécanismes de déalkylation des composés aromatiques comme observé partie 4.3.2. Ces mécanismes de conversion des goudrons génèrent à la fois du CH_4 et d'autres goudrons sur lit d'inertes à 800°C et 2s.

Tableau 4-7 : Contribution des goudrons et des hydrocarbures légers dans la production de H_2, CH_4, et coke (gaz réel ; lit d'inertes ; 800°C ; 2s)

Craquage en coke et H_2 (Eq. (4-9)) :	$C_xH_y \rightarrow x\,C + \left(\frac{y}{2}\right) H_2$
Part des goudrons dans la production de H_2	2%
Part des hydrocarbures légers la production de H_2	26%
Part des goudrons dans la production de C (s)	20%
Part des hydrocarbures légers dans la production de C (s)	115%
Craquage en coke et CH_4 (Eq. (4-12)) :	$C_xH_y \rightarrow \left(x\text{-}\frac{y}{4}\right) C + \left(\frac{y}{4}\right) CH_4$
Part des goudrons dans la production de CH_4	13%
Part des hydrocarbures légers dans la production de CH_4	146%
Part des goudrons dans la production de C (s)	15%
Part des hydrocarbures légers dans la production de C (s)	59%

4.3.4. Rôle des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse sur lit de charbon

Les essais sur lit d'inertes ont permis d'avancer les hypothèses suivantes sur le rôle des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse : ils l'enrichissent en H_2 et CH_4 en produisant du carbone solide.

Cette partie vise à éclaircir l'influence des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse sur le lit de charbon. Les taux de variation du gaz réel sur lit de charbon sont représentés Figure 4-9. Ces taux de variation sont comparés aux essais avec gaz modèle et lit de charbon ainsi qu'à ceux avec gaz réel et lit d'inertes.

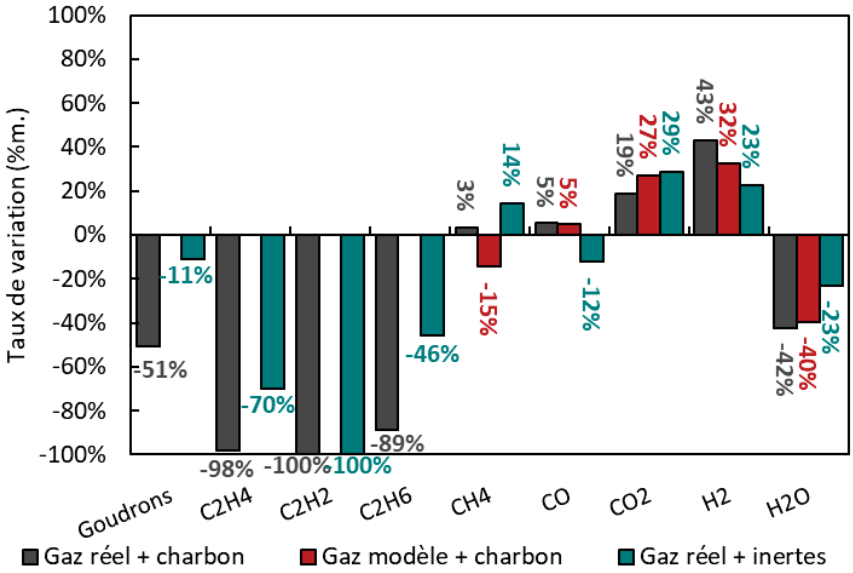

Figure 4-9 : Taux de variation pour les essais avec gaz réel et lit de charbon, gaz modèle et lit de charbon, gaz réel et lit d'inertes (800°C ; 2s)

La comparaison des taux de variation mesurés dans ces 3 configurations suggère que :

- En présence de charbon, la conversion des hydrocarbures légers est améliorée et est quasiment totale ;
- Avec le gaz réel, il n'y aurait ni production ni consommation de CH_4 sur lit de charbon alors qu'il y a une production (14%) sur lit d'inertes. Ce résultat pourrait s'expliquer par un effet catalytique du charbon qui inhiberait ou compenserait une production de CH_4. Ceci irait dans le sens de la consommation de 15% du CH_4 mesurée avec le gaz modèle sur lit de charbon ;
- Le taux de production de H_2 est le plus élevé pour l'essai gaz réel et lit de charbon, confirmant le rôle des réactions suivantes dans sa production sur lit de charbon : la vapogazéification, la WGS, la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers ;

- Le taux de production de CO très faible sur les 2 essais sur lit de charbon (gaz réel et modèle) montrerait une production par vapogazéification compensée par une consommation par WGS, comme mesurée par ailleurs sur lit d'inertes (-12%).

De plus, sur lit de charbon, une consommation de carbone (Tableau 4-3, page 120) inférieure est mesurée avec le gaz réel (-0,067 mol/h) par rapport à celle avec le gaz modèle (-0,235 mol/h), ce qui pourrait confirmer le dépôt de carbone solide par conversion des goudrons et des hydrocarbures légers.

En résumé, au-delà d'améliorer le taux de variation des goudrons, le lit de charbon permet la conversion quasi-totale des hydrocarbures légers. Comme les goudrons, ces derniers semblent principalement convertis en H_2, CH_4 et en carbone solide. L'approche simplifiée proposée en dernière partie de ce chapitre ne nous permet cependant pas de conclure sur le chemin réactionnel de conversion des goudrons et de quantifier plus précisément leur part dans les productions/consommations des gaz permanents. Dans ce but, il serait nécessaire de mener des études à une échelle expérimentale plus petite et mieux maitrisée et en s'appuyant sur des modèles réactionnels plus sophistiqués.

4.4. Conclusion du rôle du lit de charbon

Cette étude portait sur l'efficacité d'un lit de charbon pour la conversion des goudrons d'un gaz de synthèse réel. L'efficacité a été mesurée sur la composition et les débits de gaz permanents, d'eau et de charbon, ainsi que sur les teneurs et débits de chacun des goudrons.

Dans ces conditions, un taux de variation des goudrons de -51% est obtenu à travers le lit de charbon, alors qu'il n'est que de -11% en l'absence de charbon dans les mêmes conditions.
L'activité catalytique du charbon permet la conversion totale ou partielle de l'ensemble des goudrons tertiaires mesurés. Alors que les essais sur lit d'inertes ont mis en avant la formation de composés tertiaires précurseurs de suies tels que le biphényl, le phénanthrène, le pyrène, le naphtalène et le benzo(a)anthracène, ainsi que la formation de coke. La production de benzène et de CH_4 sur lit d'inertes est le signe de réactions dites de déalkylation de goudrons tertiaires.
Une démarche a été mise en place pour découpler le plus possible les phénomènes afin d'estimer la part des goudrons et des hydrocarbures légers dans la conversion du gaz de synthèse. Leur conversion génère du H_2, du CH_4 et du carbone solide. Les hydrocarbures légers sont totalement convertis sur lit de charbon à 800°C et 2s.

L'utilisation d'un lit de charbon à 800°C et 2s permet également d'enrichir le gaz de synthèse de 43% en H_2 malgré le rôle inhibiteur de celui-ci sur la réaction de vapogazéification confirmé lors de nos essais. Cette réaction contribue à 74% de la production de H_2 dans un gaz composé de H_2O et de N_2, contre seulement 44% avec un gaz de synthèse modèle.

Dans ces conditions, l'impact du charbon sur le PCI et la puissance gaz froid est négligeable avec des augmentations respectives de 2,2% et 5,5%.

La teneur en goudrons après craquage est de 985 mg/Nm^3, hors BTEX, et la température de condensation a été calculée à 79°C. Ainsi ces conditions opératoires de 800°C et 2s, bien qu'elles permettent une amélioration de la qualité du gaz de synthèse, ne sont pas satisfaisante pour répondre aux contraintes industrielles. Une optimisation des conditions opératoires est donc proposée dans le chapitre suivant.

Chapitre 5. Influence des conditions opératoires sur la conversion du gaz de synthèse

Comme nous l'avons vu dans l'étude bibliographique, la conversion des goudrons et des gaz permanents est largement influencée par les conditions opératoires, et notamment la nature de l'atmosphère, le temps de séjour et la température. Dans ce chapitre, l'influence de chacun de ces paramètres opératoires sur la conversion des goudrons et du gaz de synthèse est étudiée.
L'objectif de cette étude paramétrique est de proposer un jeu de conditions opératoires optimales au regard de l'efficacité de conversion d'une part et des contraintes industrielles d'autre part, dont l'impact sur le procédé de conversion est présenté et discuté.
Dans les conditions de température et de temps de séjour de référence (800°C et 2s), l'influence des teneurs en air et en vapeur d'eau sur la conversion du gaz de synthèse est présentée dans cette partie.

A noter que dans cette partie, les consommations/productions de carbone solide n'ont pas pu être exploitées en raison d'incertitudes trop élevées sur leurs mesures.

5.1. Influence de l'ajout d'air

Nous avons testé ici l'influence sur la conversion de l'ajout d'air en amont du lit de char. L'atmosphère a ainsi été enrichie par 11,2% d'air, dans des conditions de température et temps de séjour similaires à celles en absence d'air (Tableau 5-1).
Pour conserver le même temps de séjour du gaz à travers le lit de charbon (et donc le même débit total) dans le cas de l'ajout d'air, le débit de gaz de synthèse aspiré a été réduit en conséquence.

*Tableau 5-1 : Conditions opératoires pour les essais réalisés sur l'étude de l'influence d'ajout d'air (gaz réel ; lit de charbon) (*données indiquées avant l'ajout d'air)*

Teneur en air avant craquage (%vol.)	**0**	**11,2**
Température de craquage (°C)	801	803
Temps de séjour moyen (s)	2,04	1,93
Teneur en eau sortie gazéifieur (%vol.)	12,0	12,6
Teneur en goudrons sortie gazéifieur (mg/Nm^3) *	13 141	13 811

5.1.1. Conversion et composition des goudrons

La teneur en goudrons en mg/Nm^3 en sortie du réacteur, avec et sans ajout d'air, est présentée dans le Tableau 5-2.

L'ajout d'air en amont du lit permet de réduire nettement la teneur en goudrons dans le gaz de synthèse. Pour des teneurs initiales proches dans les 2 configurations, les valeurs mesurées après craquage sont de 3 747 mg/Nm³ (et 757 hors BTEX) en présence d'air contre 6 586 mg/Nm³ (1 816 hors BTEX) sans ajout d'air.

*Tableau 5-2 : Influence de l'ajout d'air sur la teneur finale en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) (*données indiquées avant l'ajout d'air)*

Teneur en air ajouté (%vol.)	**0**	**11,2**
Teneur en goudrons avant craquage (mg/Nm³, wb) *	13 141	13 811
Teneur en goudrons après craquage (mg/Nm³, wb)	6 586	3 747
Teneur en goudrons hors benzène après craquage (mg/Nm³, wb)	2 748	1 269
Teneur en goudrons hors BTEX après craquage (mg/Nm³, wb)	1 816	757

Les taux de variation des goudrons totaux, secondaires et tertiaires avec et sans ajout d'air sont présentés Figure 5-1.

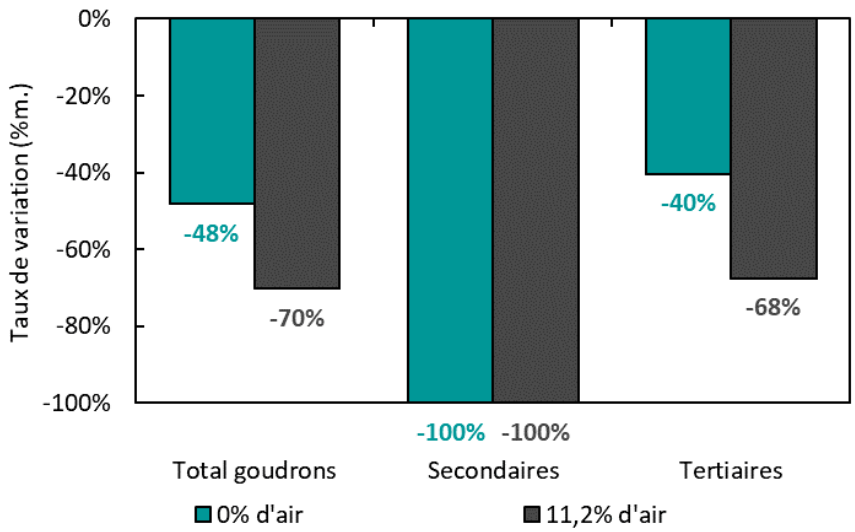

Figure 5-1 : Influence de l'ajout d'air sur le taux de variation des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Le taux de variation des goudrons total atteint 70% en présence d'air, alors qu'il est de 48% sans ajout d'air. La tendance est similaire sur les composés tertiaires, avec un taux de variation de 68% en présence d'air. Pour les composés secondaires l'ajout d'air ne présente pas d'intérêt du fait qu'ils sont déjà totalement convertis sans ajout d'air.

L'observation en détail des composés tertiaires (Figure 5-2) montre que l'ajout d'air améliore la conversion de l'ensemble de ces composés. En la présence de 11,2% d'air, des composés monoaromatiques tels que l'indène (-99%) et des HAP tels que l'anthracène (-100%) et l'acénaphtène (-100%) sont totalement convertis.

L'air impacte également les composés tertiaires les plus réfractaires. Par exemple, le benzène, le naphtalène et le toluène, qui sont seulement convertis à respectivement 3%, 6% et 33% sans présence d'air, le sont à respectivement 41%, 68% et 72% en sa présence.

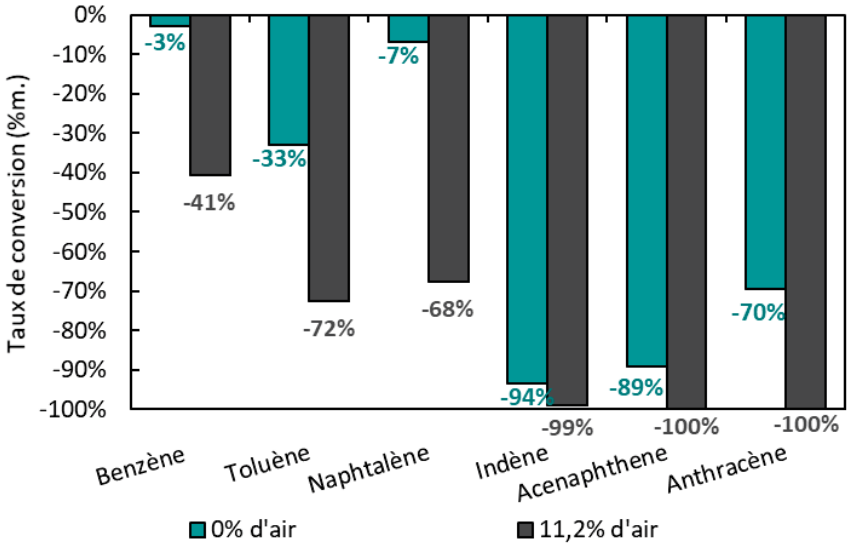

Figure 5-2 : Influence de l'ajout d'air sur la conversion de certains composés tertiaires (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

La température de condensation des goudrons diminue significativement à la suite de la conversion à travers le lit de charbon (Figure 5-3). Elle passe de 108°C à 89°C sans air et de 135°C à 76°C en présence d'air.

Nous remarquons des températures de condensation sensiblement différentes en amont du lit (avant ajout d'air) malgré des compositions similaires sur les goudrons principaux (Figure 5-4). Cette différence est due à la présence notamment de benzo(a)pyrène et chrysène, qui sont des composés tertiaires à respectivement 5 et 4 cycles avec des températures de condensation élevées (> 300°C). En effet, malgré leur faible présence de respectivement 0,07%m. et 0,04%m. dans les goudrons, une température de condensation de 113°C est calculée sans les considérer, comparable à celle des goudrons dans le gaz lors de l'essai sans ajout d'air. A noter que la présence de ces composés tertiaires lourds lors de l'essai avec ajout d'air est due à la variabilité du gazéifieur, malgré des conditions opératoires de gazéification similaires lors de ces essais.

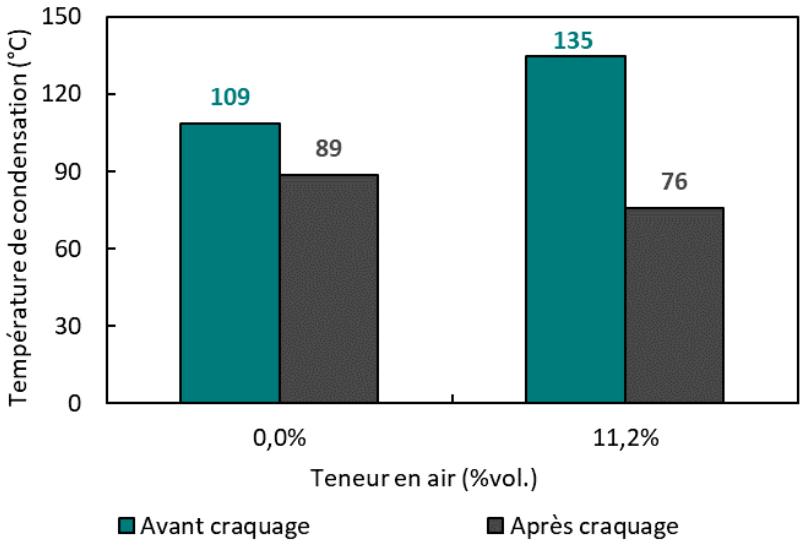

Figure 5-3 : Influence de l'ajout d'air sur la température de condensation des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

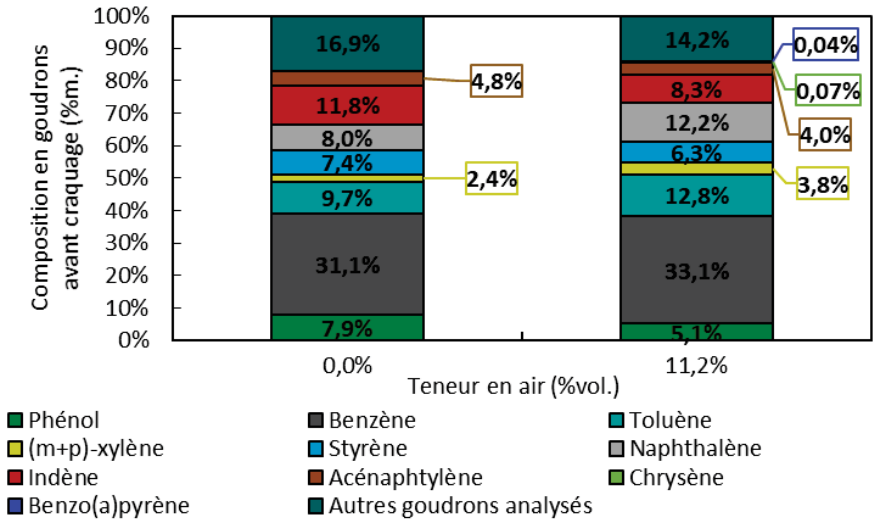

Figure 5-4 : Différences de composition des goudrons produits par le gazéifieur lors de l'étude d'ajout d'air (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

5.1.2. Conversion et composition des gaz permanents

La composition du gaz de synthèse en amont du lit de charbon, dans les deux configurations, est peu différente (Figure 5-5). La plus grande différence est observée sur la teneur en CO qui est de 24,5% pour l'essai sans ajout d'air contre 22,2% en présence d'air. A partir de ces compositions, le PCI et la puissance gaz froid en entrée et en sortie du réacteur ont été calculés.

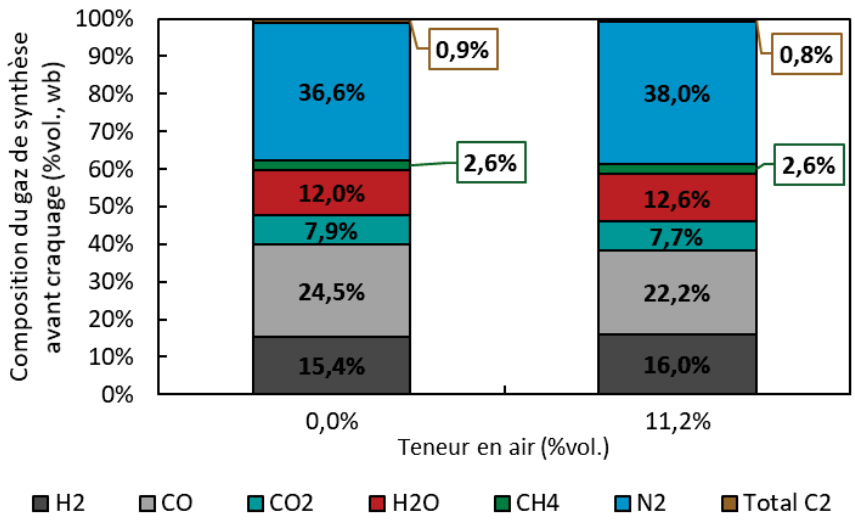

Figure 5-5 : Composition du gaz de synthèse avant craquage lors de l'étude d'ajout d'air (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

L'impact de l'ajout d'air sur la variation du PCI du gaz de synthèse et sur la variation de la puissance gaz froid est présenté Tableau 5-3. Précisons que les valeurs en entrée du réacteur de conversion sont celles mesurées en sortie du gazéifieur (soit avant l'ajout d'air). Les PCI sont indiqués sans goudrons, bien que ces derniers représentent 7,8% et 8,5% du PCI pour les essais avec respectivement 0% et 11,2% d'air.

*Tableau 5-3 : Influence de l'ajout d'air sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) (*données indiquées avant l'ajout d'air)*

Air (%vol.)	Débit avec goudrons (mol/h, wb)		PCI sans goudrons (MJ/Nm³, wb)			Puissance gaz froid sans goudrons (W,wb)		
	Entrée*	Sortie	Entrée*	Sortie	Variation	Entrée*	Sortie	Variation
0	8,64	8,92	6,23	6,41	2,9	333,8	354,9	6,3
11,2	8,53	9,16	5,82	5,09	-12,6	308,0	289,6	-6,0

Comme vu dans le Chapitre 4, sans ajout d'air, le PCI et la puissance gaz froid sont faiblement impactés avec une augmentation respective de 2,9% et 6,3%. L'ajout de 11,2% d'air diminue le PCI de 12,6% avec une valeur après craquage de 5,09 MJ/Nm³, wb. Cette diminution s'explique par la combustion d'une partie des gaz permanents combustibles (CO, H_2, CH_4). Pour une puissance gaz froid en entrée de 308 W, sa variation est moins impactée que le PCI, avec une diminution de 6% lors de l'ajout d'air. Cela est dû à la dilution du gaz de synthèse par l'azote supplémentaire injecté en entrée (dans l'air).

Pour avoir une idée des réactions mises en jeu, nous avons calculé la diminution théorique du PCI en considérant l'oxydation des 3 gaz combustibles principaux CO, H_2 et CH_4 par des réactions d'oxydation simples (Eq. (1-12), Eq. (1-13) et Eq. (1-14) du Tableau 1-1). A partir des concentrations initiales indiquées Figure 5-5, nous avons fait l'hypothèse d'une oxydation de ces composés au prorata de leurs concentrations molaires. Ainsi, sur l'ensemble de l'oxygène introduit (2,4 %mol.), 39,2%, 54,4% et 6,4% réagirait avec respectivement le H_2, le CO et le CH_4. Par cette hypothèse, une diminution du PCI de 17,9% est calculée. Cette valeur supérieure à la diminution de PCI mesurée de 12,6% signifie que ces gaz ne sont pas totalement oxydés ou sont produits par d'autres réactions (WGS, vapogazéification).

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu, nous nous sommes intéressés à l'impact de l'ajout d'air sur la conversion des gaz permanents et de l'eau. Pour les essais avec gaz réel et lit de charbon, l'ensemble des gaz combustibles voient leur conversion diminuer avec l'ajout d'air comme illustré en Figure 5-6.

Sans ajout d'air, on retrouve les taux de production en H_2 (48%), CO (6%) et CO_2 (17%) expliqués par les réactions de vapogazéification et de WGS (voir Chapitre 4).

En présence de 11,2% d'air, le taux de production du H_2 diminue à 32%, le taux de consommation du CH_4 est de 24% et le CO est maintenant consommé pour 8%. Seul le CO_2 voit son taux de production augmenté à 42%, en raison des réactions d'oxydation. Le taux de consommation de H_2O reste lui stable malgré l'oxydation du H_2 et du CH_4, ce qui laisse penser à sa consommation toujours importante par vapogazéification et WGS.

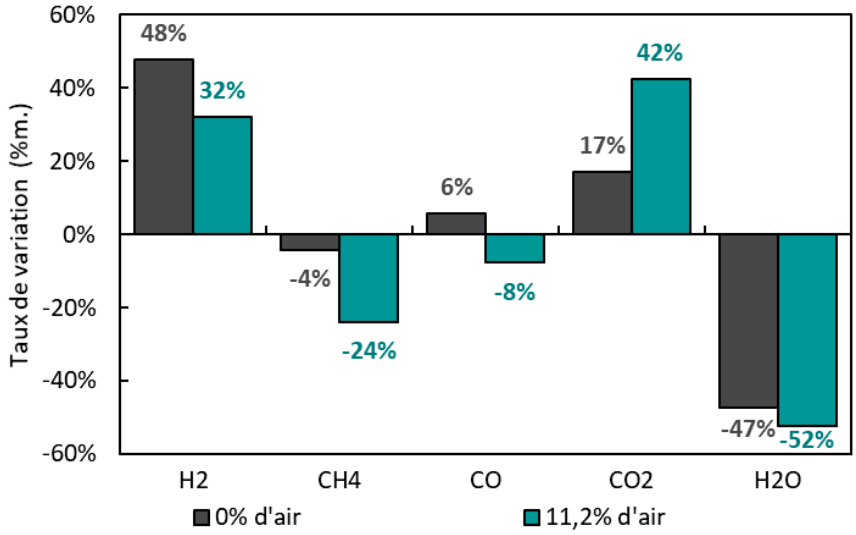

Figure 5-6 : Influence de l'ajout d'air sur le taux de variation des gaz permanents et de l'eau (gaz réel ; lit de charbon 800°C ; 2s)

En conclusion, l'ajout de 11,2% d'air ne permet pas d'abaisser suffisamment la teneur en goudrons à des valeurs acceptables pour un couplage direct avec un moteur. Un gaz de synthèse contenant encore 757 mg/Nm^3 de goudrons (hors BTEX) avec une température de condensation des goudrons de 76°C est obtenu. Cependant, cela permet d'atteindre des taux de variation élevés (-70% sur l'ensemble des goudrons) même sur les goudrons les plus réfractaires comme le naphtalène et le toluène.

Avec 11,2% d'air, une diminution du PCI du gaz de synthèse de 12,6% est mesurée du fait de la consommation du CH_4 et du CO malgré une production importante de H_2 de 32%.

5.2. Influence de l'ajout de vapeur d'eau

L'influence de l'ajout de vapeur d'eau a été étudiée à 800°C et à un temps de séjour de l'ordre de 2,3s. Dans ce but, l'atmosphère a été enrichie de manière à atteindre une teneur totale en eau proche des 20% en entrée du réacteur de conversion des goudrons (Tableau 5-4).

*Tableau 5-4 : Conditions opératoires pour les essais réalisés sur l'étude de l'influence de vapeur d'eau (gaz réel ; lit de charbon) (*données indiquées avant l'ajout de vapeur d'eau)*

Teneur en eau avant craquage (%vol.)	**12,0**	**19,2**
Température de craquage (°C)	801	805
Temps de séjour moyen (s)	2,04	2,27
Teneur en eau sortie gazéifieur (%vol.)	12,0	14,0
Teneur en eau ajoutée (%vol.)	/	5,2
Teneur en goudrons sortie gazéifieur (mg/Nm^3, wb) *	13 141	13 765

L'influence de l'ajout de vapeur d'eau a d'abord été étudiée sur la conversion des goudrons puis sur la conversion des gaz permanents et de l'eau.

5.2.1. Conversion et composition des goudrons

La teneur en goudrons est diminuée d'environ 50% et la quantité en goudrons après craquage reste similaire de l'ordre 6,6 g/Nm^3, quelle que soit la concentration en eau dans le gaz (Tableau 5-5). L'ajout d'eau en amont du réacteur de conversion n'influence pas la teneur en goudrons en sortie.

*Tableau 5-5 : Influence de l'ajout de vapeur d'eau sur la teneur finale en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) (*données indiquées avant l'ajout de vapeur d'eau)*

Teneur en eau avant craquage (%vol.)	**12,0**	**19,2**
Teneur en goudrons avant craquage (mg/Nm^3, wb) *	13 141	13 765
Teneur en goudrons après craquage (mg/Nm^3, wb)	6 586	6 719

Les taux de variation massiques sont présentés en Figure 5-7. Un taux de variation global de -48% est mesuré sans ajout de vapeur (12% de vapeur), contre -41% en présence de 19,2% de vapeur.

La même tendance est observée sur les taux de variation des composés tertiaires, avec une diminution du taux de variation de -40% à -29% lors de l'ajout de vapeur d'eau. Les composés secondaires sont eux totalement convertis, même sans ajout de vapeur d'eau. Concernant les goudrons primaires, leur conversion n'est plus totale avec l'ajout de vapeur d'eau. Elle diminue à 91% avec l'ajout de 19% de vapeur.

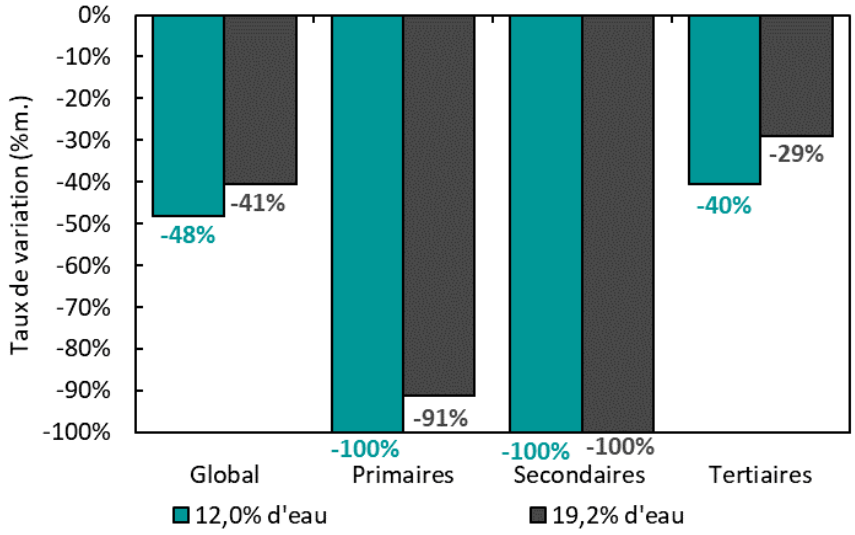

Figure 5-7 : Influence de la teneur en eau sur le taux de variation des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Les taux de variation des composés monoaromatiques sont représentés Figure 5-8. Pour une teneur en vapeur d'eau de 19,2%, une production de benzène de 16% est mesurée alors qu'il est légèrement consommé (taux de variation de -3%) avec 12% de vapeur d'eau.

Des auteurs ont observé la production de benzène par des réactions de déméthylation [60] lors de la conversion du toluène [111] ou de l'éthylbenzène [70] par exemple :

$$C_7H_8 + H_2 \longrightarrow C_6H_6 + CH_4 \qquad \textit{Eq. (5-1)}$$

$$C_8H_{10} + H_2 \longrightarrow C_7H_8 + CH_4 \qquad \textit{Eq. (5-2)}$$

$$C_8H_{10} + 2.H_2 \longrightarrow C_6H_6 + 2.CH_4 \qquad \textit{Eq. (5-3)}$$

La conversion de ces composés aromatiques en benzène semble bien se produire. Avec 12% de vapeur d'eau, la production de benzène par ces réactions est compensée par son craquage sur les sites actifs du charbon. A 19,2%, il y aurait moins de craquage de benzène qui est inhibé par la présence accrue de vapeur d'eau et la compétition sur l'accès aux sites actifs.

En résumé, l'ajout de vapeur d'eau dans ces proportions n'améliore pas la conversion des goudrons et a plutôt tendance à la limiter.

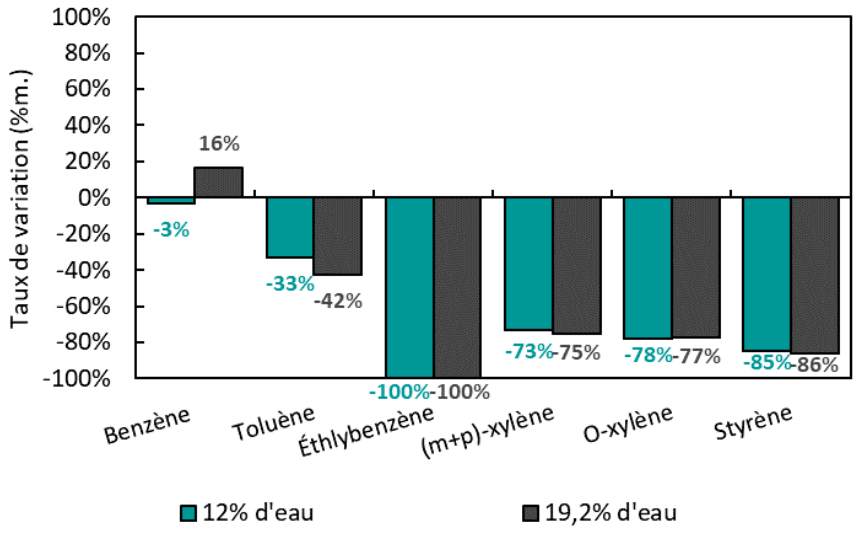

Figure 5-8 : Influence de l'ajout de vapeur sur les taux de variation des composés monoaromatiques (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

5.2.2. Conversion et composition des gaz permanents

Pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu lors de l'enrichissement du gaz en vapeur, nous nous sommes intéressés à la conversion des gaz permanents et de l'eau. Les phénomènes ont été découplés en réalisant des essais avec le gaz modèle sur lit de charbon et sur lit d'inertes. Les conditions opératoires de ces essais sont indiquées dans le Tableau 5-6. Les essais avec le gaz de synthèse modèle étant plus facile à mettre en œuvre, plusieurs teneurs en eau ont été testées afin de faire émerger des tendances claires sur l'influence de la teneur en eau sur les gaz permanents.

Tableau 5-6 : Essais réalisés pour l'étude de l'influence de l'ajout de vapeur (800°C ; 2s)

Essai	Gaz	Lit	Temps de séjour moyen (s)	Teneur en eau totale (%vol.)
GEK_12	Réel	Charbon	2,04	12,0
GEK_18			2,31	19,2
Model_03	Modèle	Charbon	1,86	9,7
Model_22			2,06	14,7
Model_32			2,14	15,3
Model_06			1,80	18,6
Model_07			2,25	23,1
Model_15	Modèle	Inertes	1,86	0,0
Model_18			1,98	4,9
Model_19			1,93	8,5
Model_17			2,05	10,1
Model_20			2,01	11,6
Model_16			2,02	13,8
Model_13			2,06	14,9
Model_14			2,05	15,1

5.2.2.1. Essais avec gaz modèle

Les taux de variation pour les essais avec gaz modèle sur lit de charbon sont représentés Figure 5-9.

Avec l'augmentation de la teneur eau, des augmentations significatives de production de H_2 (26% à 66%) et de CO_2 (9% à 65%) sont mesurées (Figure 5-9). Le taux de production du CO reste positif mais tend à diminuer de 15% à 4% quand la teneur en eau augmente. Ainsi, ces résultats mettent en avant la prépondérance de la WGS dans le sens de consommation du CO devant la vapogazéification avec l'ajout de vapeur. La production accrue de H_2 par WGS avec l'ajout de vapeur ralentit la réaction de vapogazéification. L'inhibition s'opère par l'adsorption du H_2 sur les sites actifs du charbon qui ne sont alors plus accessibles pour l'adsorption de la molécule d'eau. Cet effet inhibiteur du H_2 a déjà été observé partie 4.3.2 du Chapitre 4 et rapporté par différents auteurs [108,109].

Ces essais montrent également que le CH_4 est toujours consommé par reformage, entre -15% et -9%, dans la gamme de concentration en vapeur d'eau étudiée.

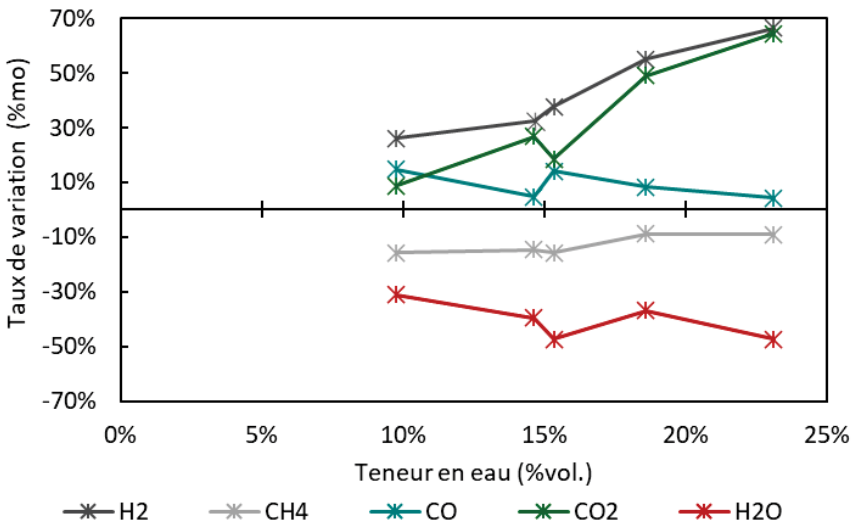

Figure 5-9 : Influence de la teneur en eau sur les taux de variation (gaz modèle ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Les conversions molaires des composés gazeux lors des essais avec gaz modèle sur lit d'inertes sont présentées Figure 5-10. Cette figure met en évidence le sens de la WGS dans ces conditions. Pour une teneur en eau inférieure à 4,9%, la WGS va dans le sens de production de H_2O et de CO. Au-delà de 8,5% d'eau, la WGS a lieu dans le sens de production de H_2 et de CO_2. A noter que pour les essais avec le gaz de synthèse réel, la teneur en eau du gaz de synthèse est toujours comprise entre 8% et 15%, la WGS agit donc toujours dans le sens de production de H_2.

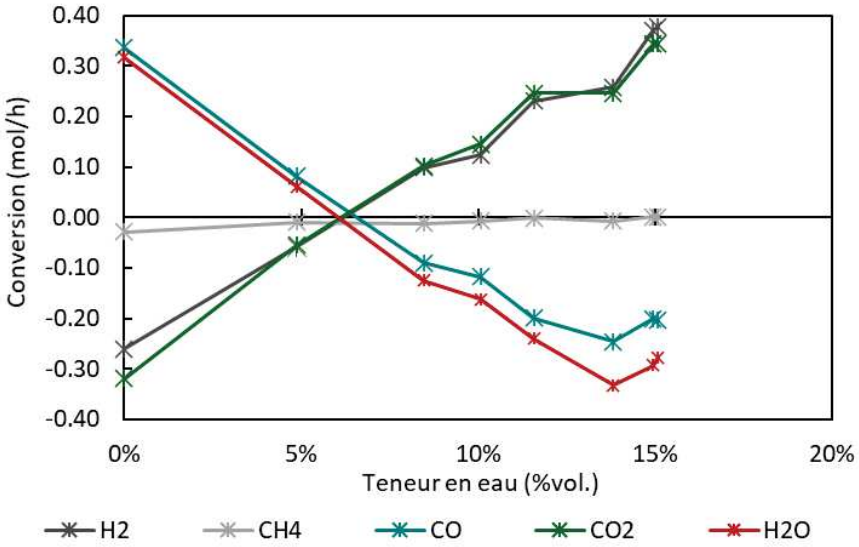

Figure 5-10 : Influence de la teneur en eau sur les conversions molaires (gaz modèle ; lit d'inertes ; 800°C ; 2s)

5.2.2.2. Essais avec gaz réel

Nous nous intéressons ici à l'influence de l'ajout de vapeur d'eau sur le PCI, sur la puissance gaz froid et sur les taux de variation des gaz permanents et du charbon.

A cause des différences de composition (Figure 5-11) dans ces deux configurations avant craquage, un PCI plus faible de 5,93 MJ/Nm³ est mesuré lors de l'essai avec ajout de vapeur contre 6,23 MJ/Nm³ sans ajout de vapeur (12% de vapeur). De manière à interpréter les résultats malgré cette différence de PCI du gaz en entrée, nous discuterons par la suite des variations relatives entre l'entrée et la sortie.

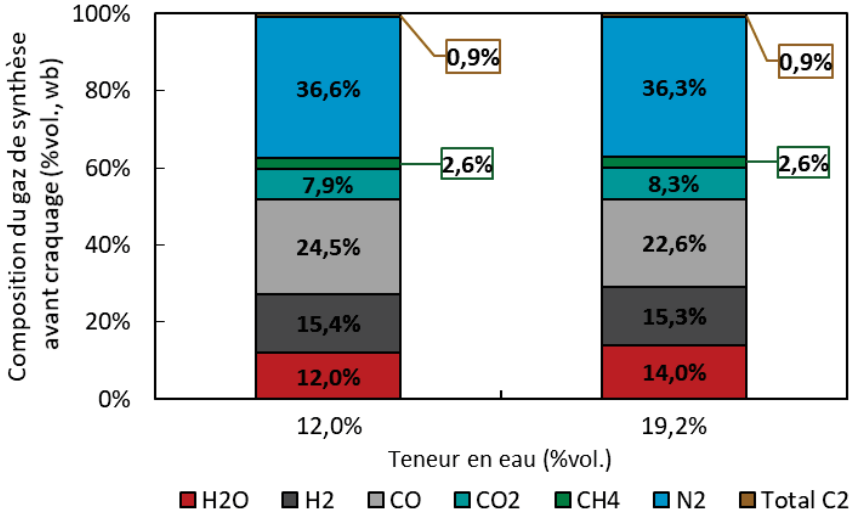

Figure 5-11 : Composition du gaz de synthèse sortie gazéifieur lors de l'étude d'ajout de vapeur (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Les taux de variation des gaz permanents principaux et de l'eau dans les deux configurations sont présentés Figure 5-12. Avec l'ajout de vapeur d'eau, la teneur en H_2 est doublée avec un taux de variation de 107%. Dans une moindre mesure, le taux de variation du CO est aussi amélioré de 6% à 19%. La consommation de vapeur d'eau diminue légèrement de 47% à 43%.

Néanmoins, en raisonnant sur les conversions molaires (Tableau 5-7), la consommation d'eau augmente bien avec l'ajout de vapeur laissant penser à une augmentation de la part de la vapogazéification.

L'augmentation significative de la production de CO_2 de 17% à 63% montre également l'accentuation de la WGS avec l'ajout de vapeur. Cette tendance de la WGS justifie pourquoi l'augmentation de CO est finalement atténuée comparée au H_2, du fait de sa production par vapogazéification couplée à sa consommation par WGS.

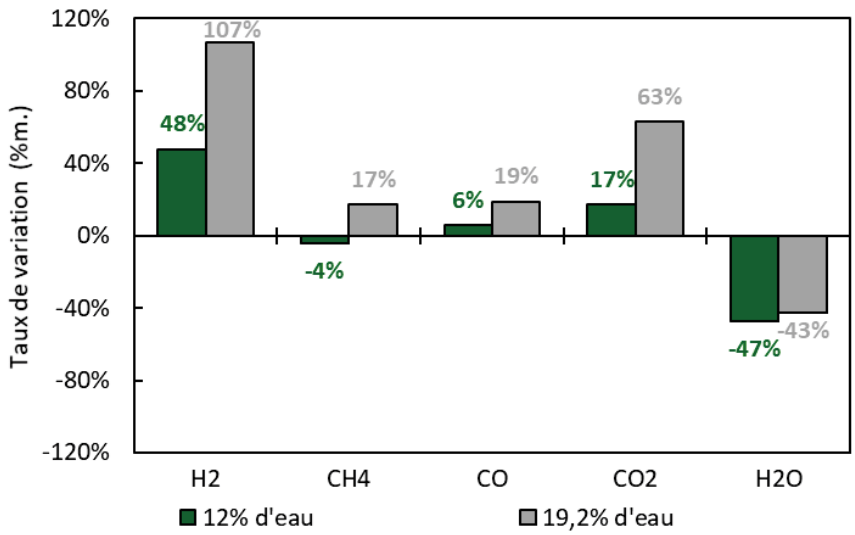

Figure 5-12 : Influence de la teneur en eau sur les taux de variation (lit de charbon ; gaz réel ; 2s ; 800°C)

L'ajout de vapeur qui ralentit les réactions de craquage des goudrons pourrait s'expliquer par une double inhibition. D'une part, l'accentuation de la vapogazéification avec l'ajout de vapeur qui limiterait le nombre de sites actifs disponibles pour le craquage des goudrons du fait de leur occupation par les molécules d'eau. Et d'autre part, l'adsorption du H_2 accentuée par sa production supplémentaire avec l'ajout de vapeur. Ainsi, la conversion des goudrons ayant le moins d'affinité avec la surface du charbon, comme le benzène, se trouve limitée avec l'ajout de vapeur. Sur différents mélanges de benzène, naphtalène, phénanthrène, pyrène et phénol, Hosokai et al. [69] ont observé la conversion de ces composés en dépôt de coke (à 850°C et en mélange H_2O / H_2 : 15,5% / 15,5% vol.) avec l'ordre d'affinité suivant avec la surface du charbon : phénanthrène et pyrène > naphtalène > benzène.

Avec l'ajout de vapeur, la production de H_2 favorise la décomposition des goudrons alkylés en goudrons non alkylés comme le benzène par les réactions (Eq. (5-1) et Eq. (5-3)).

Par ailleurs, ces réactions peuvent expliquer en partie la production de CH_4 mesurée. Les essais précédents avec le gaz modèle et lit de charbon ont montré que le CH_4 est toujours reformé dans ces conditions avec des taux de variation entre -15% et -9% (Figure 5-9).

Pour les essais avec le gaz réel et lit de charbon (Figure 5-12), le CH_4 n'est pas ou faiblement converti avec une teneur en vapeur de 12% (-4%) voire produit avec 19,2% de vapeur (+17%). Cette production de CH_4 semble provenir de la conversion des goudrons et / ou de la conversion des hydrocarbures légers, qui ne sont pas présents dans le gaz modèle, comme déjà observé Chapitre 4. Avec l'augmentation de la teneur en eau, le taux de variation du CH_4 augmente pour une quantité similaire de goudrons et d'hydrocarbures légers convertis (Tableau 5-7). Ainsi, l'augmentation de la teneur en eau favoriserait leur conversion en CH_4.

Tableau 5-7 : Influence de la teneur en eau sur les conversions molaires (gaz réel ; lit de charbon 800°C ; 2s)

Teneur en eau (%vol.)	**12,0**	**19,2**
Conversion (mol/h)		
H_2	0,631	1,125
CH_4	-0,010	0,031
CO	0,117	0,288
CO_2	0,116	0,358
C_2H_4	-0,061	-0,048
C_2H_2	-0,010	-0,006
C_2H_6	-0,008	-0,008
H_2O	-0,489	-0,604
Goudrons	-0,012	-0,009

Les compositions du gaz de synthèse à la suite de la conversion à travers le lit de charbon sont représentées en Figure 5-13 pour les 2 teneurs en eau. L'ajout de vapeur d'eau pour atteindre une teneur de 19%vol. génère donc un gaz de synthèse enrichi en H_2 et CH_4 mais appauvri en CO. Par ailleurs, la teneur en eau est réduite de 50% pour atteindre 9,5% dans le cas d'un enrichissement en vapeur d'eau.

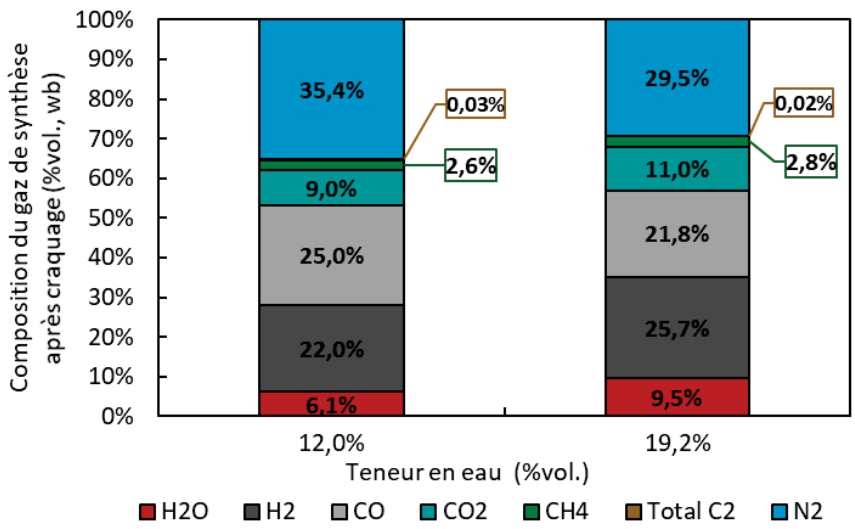

Figure 5-13 : Composition du gaz de synthèse, après épuration, lors de l'étude d'ajout de vapeur (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Ainsi un PCI de 6,43 MJ/Nm³ est mesuré après craquage lors de l'ajout de vapeur, similaire au PCI de 6,41 MJ/Nm³ sans ajout. Cela représente une augmentation du PCI (8,4%) plus importante que sans ajout de vapeur (2,9%).

Une augmentation de débit molaire de 22% est mesurée avec une teneur en vapeur de 19% (Tableau 5-8). Elle est due à la présence de vapeur supplémentaire et à la production de gaz par les réactions de vapogazéification.

Ces augmentations significatives de PCI (8%) et de débit molaire (22%) avec l'ajout de vapeur améliorent ainsi la puissance gaz froid. Une variation de cette puissance de 19% est mesurée pour une teneur en eau de 19,2%, soit une puissance gaz froid après craquage de 339W.

Tableau 5-8 : Influence de l'ajout de vapeur sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Vapeur (%vol.)	Débit avec goudrons (mol/h, wb)		PCI sans goudrons (MJ/Nm³, wb)			Puissance gaz froid sans goudrons (W, wb)		
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Variation	Entrée	Sortie	Variation
12,0	8,64	8,92	6,23	6,41	2,9%	333,8	354,9	6,4%
19,2	6,98	8,49	5,93	6,43	8,4%	284,9	339,0	19,0%

En conclusion, l'ajout de vapeur d'eau permet de générer un gaz de synthèse plus riche et en plus grande quantité. Cet ajout de vapeur, favorisant à la fois la WGS et la vapogazéification, permet de doubler la teneur en H_2 et d'augmenter le PCI de 8,4% et la puissance gaz froid de presque 20%. Néanmoins l'ajout de vapeur ne favorise pas la conversion des goudrons, au contraire, une diminution du taux de variation de -50% à -40% a été observée.

5.3. Influence du temps de séjour

L'influence du temps de séjour sur l'ensemble des grandeurs d'intérêts a été étudiée sur la plage 0,47- 3,58s, et pour une température de 800°C. Les essais sélectionnés pour cette étude sont ceux pour lesquels les teneurs en goudrons en sortie du gazéifieur étaient proches, entre 4,8 et 6,9 g/Nm³ (wb).

5.3.1. Conversion et composition des goudrons

Les taux de variation des goudrons et des différentes classes en fonction du temps de séjour sont présentés Figure 5-14. Un temps de séjour de 3,5s est nécessaire pour dépasser les 90% de conversion. La tendance est similaire sur les composés tertiaires. Les composés secondaires sont eux totalement convertis dès 0,59s avec un taux de variation de -99%. Les composés primaires, ne sont convertis qu'à 58% pour le temps de séjour de 0,48s et totalement au-delà.

Nous avons mesuré un taux de variation de près de -75% pour les 2 essais autour de 2s (1,83s et 1,98s). En comparaison avec la littérature, Ravenni et al. [60] ont mesuré un taux de variation de -86% lors de la conversion d'un gaz de synthèse produit par un gazéifieur à l'échelle pilote (DTU viking) à 800°C et 2,6s. Ce taux de variation plus élevé dans leur étude peut être expliqué par la différence de charbon, qui provient directement du gazéifieur. De plus, ces auteurs n'ont pas réalisé un échantillonnage simultané à chaque expérimentation, et la teneur avant conversion est annoncée à 25 ± 5 g/Nm³.

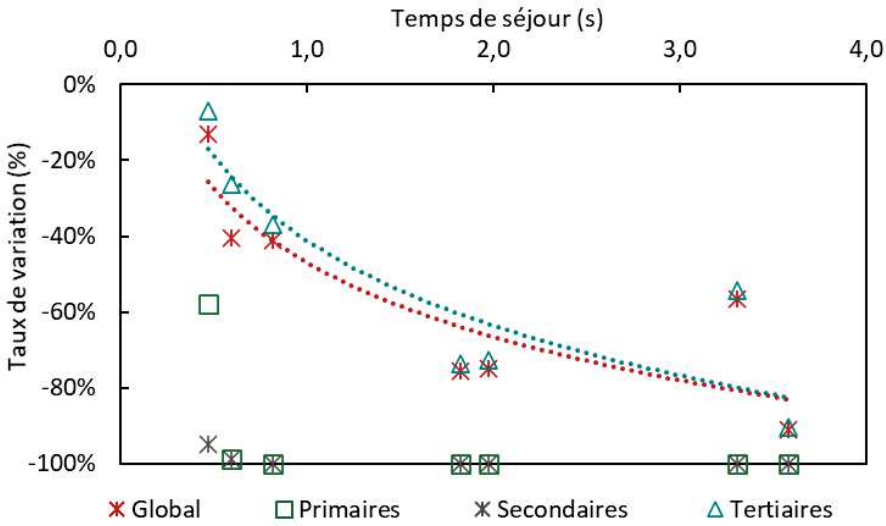

Figure 5-14 : Influence du temps de séjour sur le taux de variation des goudrons (gaz réel ; lit de char ; 800°C)

Les autres critères intéressants industriellement sont **la teneur en goudrons** et **la température de condensation** des goudrons en sortie du réacteur de conversion. Pour 3,58s de temps de séjour, malgré le taux de variation élevé de -91%, une teneur totale de 474 mg/Nm³ (wb) est encore mesurée en sortie du réacteur de conversion (Figure 5-15). Le benzène est le composé majoritaire avec une teneur de 448 mg/Nm³. Hors BTEX, seul du naphtalène est présent pour 11 mg/Nm³.

Au-delà d'un temps de séjour de 2s, la teneur en goudrons (hors BTEX) passe en-dessous de 200 mg/Nm³ et se rapproche des valeurs acceptables pour un couplage moteur.

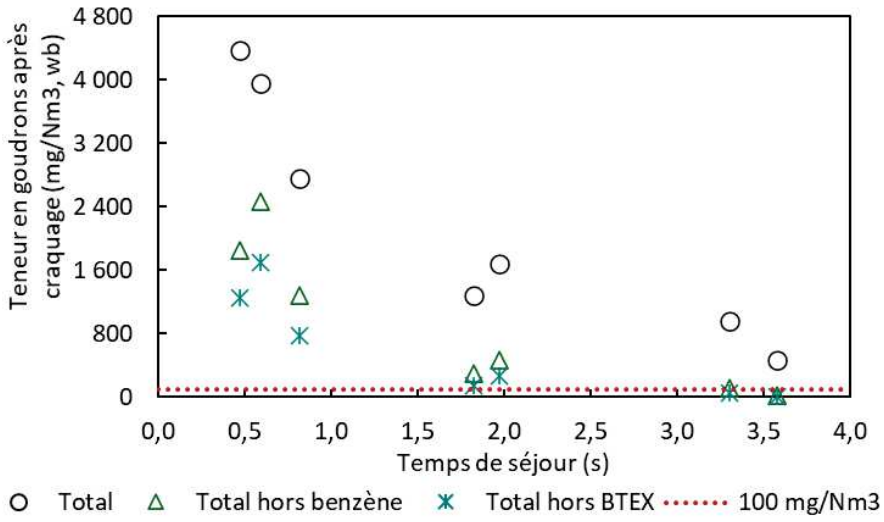

Figure 5-15 : Influence du temps de séjour sur la teneur en goudrons après craquage (lit de charbon ; 800°C)

Par rapport à la température de condensation des goudrons (Figure 5-16), il est intéressant de remarquer qu'au-delà de 1,8s elle est inférieure à 40°C après craquage. Elle est même abaissée à -11°C pour un temps de séjour de 3,58s. La raison est la présence uniquement de goudrons tertiaires monocycliques tels que le benzène (94,6%), le toluène (3,2%) et le naphtalène (2,2%) (Figure 5-17).

A 0,47s, la température de condensation des goudrons avant et après le lit reste inchangée. Pour un temps de séjour de 0,59s, on remarque une augmentation malgré une conversion de 41%, en raison d'une augmentation de la concentration de certains goudrons après craquage.

Malgré une variabilité des teneurs en goudrons issus du gazéifieur, la tendance après craquage est une baisse significative de la température de condensation lors d'une augmentation du temps de séjour.

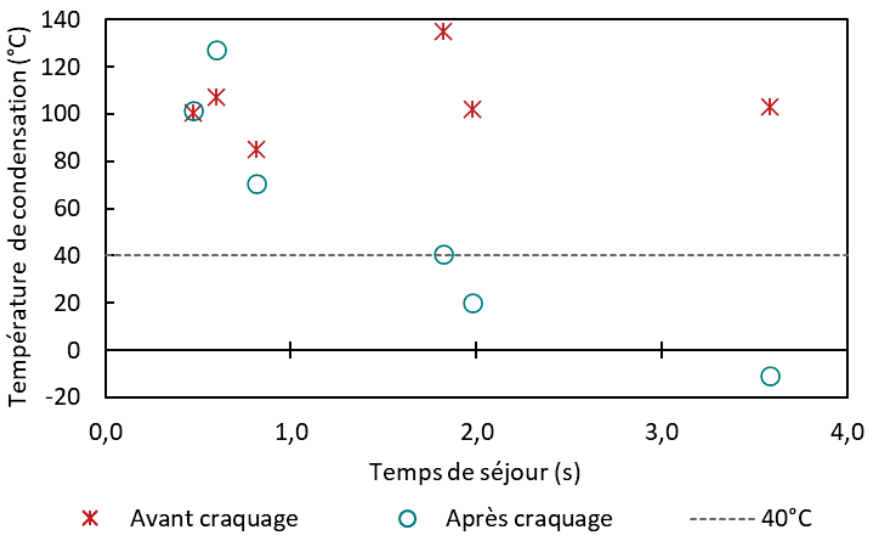

Figure 5-16 : Influence du temps de séjour sur la température de condensation des goudrons (lit de charbon ; 800°C) ; 40°C correspond à la température de condensation requise pour l'utilisation du gaz de synthèse dans un moteur

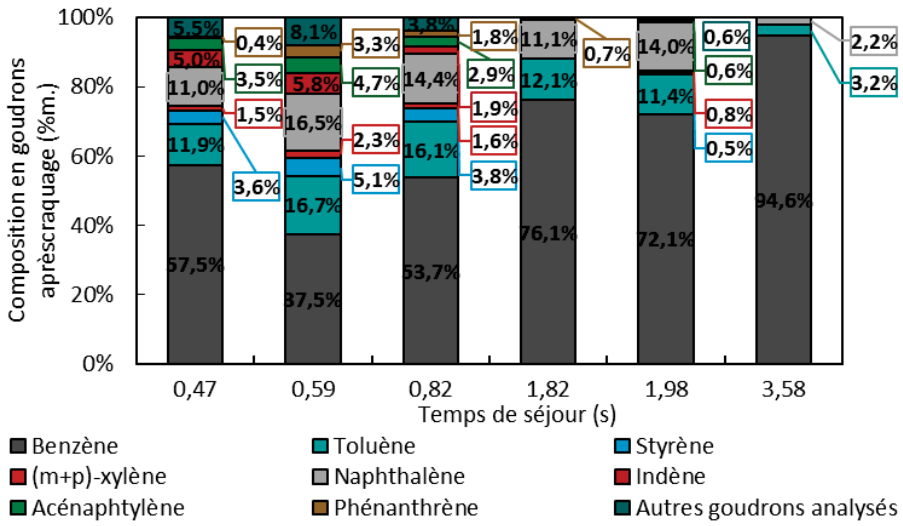

Figure 5-17 : Influence du temps de séjour sur la composition des goudrons après craquage (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C)

La Figure 5-18 représente les composés monoaromatiques (benzène) et HAP (naphtalène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène) dont les taux de variation sont positifs aux temps de séjour de 0,47s et 0,59s. Hormis le phénanthrène, ces composés sont tous produits par craquage catalytique à 0,47s et 800°C, dont notamment le benzène et le fluoranthène pour respectivement 9% et 13%. A 0,59s, les productions de naphtalène (6%), d'anthracène (8%), de fluoranthène (3%) et surtout de phénanthrène (42%) sont responsables de l'augmentation de la

température de condensation des goudrons mentionnée précédemment.

L'ensemble de ces composés intervient dans le mécanisme HACA (mécanisme expliqué au Chapitre 2, Figure 2-2) qui semble mis en évidence ici. Ce mécanisme a été mentionné par plusieurs auteurs [46,112] pour expliquer la croissance de HAP jusqu'à la formation de suies : à partir d'un cycle aromatique comme le benzène, est formé du naphtalène puis du phénanthrène puis du pyrène etc…. La formation de 14% de benzo(a)anthracène, autre précurseur de suies, a aussi été mesurée seulement pour le temps de séjour de 0,47s. Un temps de séjour minimal de 0,8s est donc nécessaire pour commencer à observer la conversion de l'ensemble de ces composés à 800°C à travers le lit de charbon.

La production de benzène à 0,47s peut aussi être due aux réactions de déméthylation des autres goudrons monoaromatiques alkylés qui commencent à être convertis à ce temps de séjour. Cette réaction produit du CH_4, dont la conversion à travers le lit de charbon sera discutée par la suite.

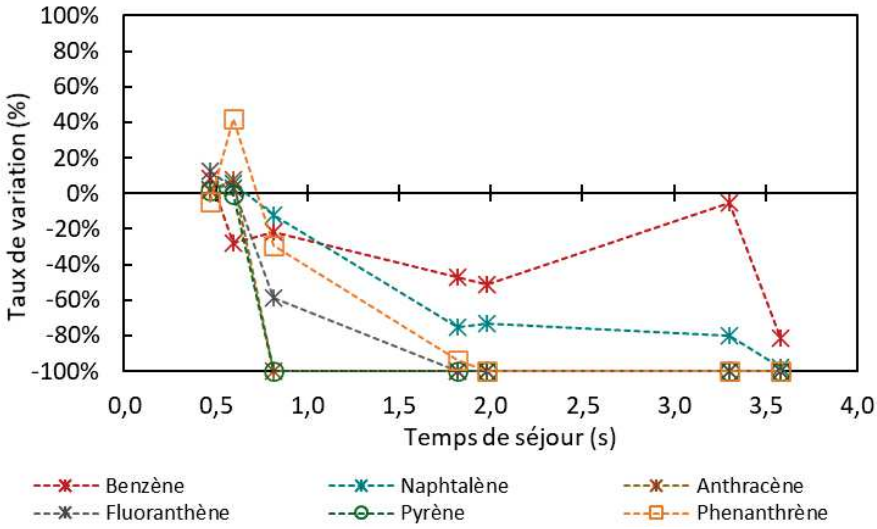

Figure 5-18 : Influence du temps de séjour sur le taux de variation du benzène, naphtalène, anthracène, fluoranthène et pyrène

5.3.2. Conversion et composition des gaz permanents et de l'eau

La composition du gaz de synthèse avant craquage pour chaque temps de séjour étudié est présentée Figure 5-19. Elle est similaire pour chaque expérimentation, avec des teneurs en H_2 et CO d'environ 18% et 25% respectivement. Un PCI minimal de 5,84 MJ/Nm³ a été mesuré pour l'essai à 1,82s du fait de la teneur plus faible en CO (21,4%). Avec une teneur plus élevée en H_2 (19,5%), un PCI maximal de 6,28 MJ/Nm³ est mesuré pour l'essai à 0,82s. Ces PCI ne prennent pas en compte les goudrons qui représentent entre 3,3% et 4,3% du PCI pour l'ensemble de ces 6 essais.

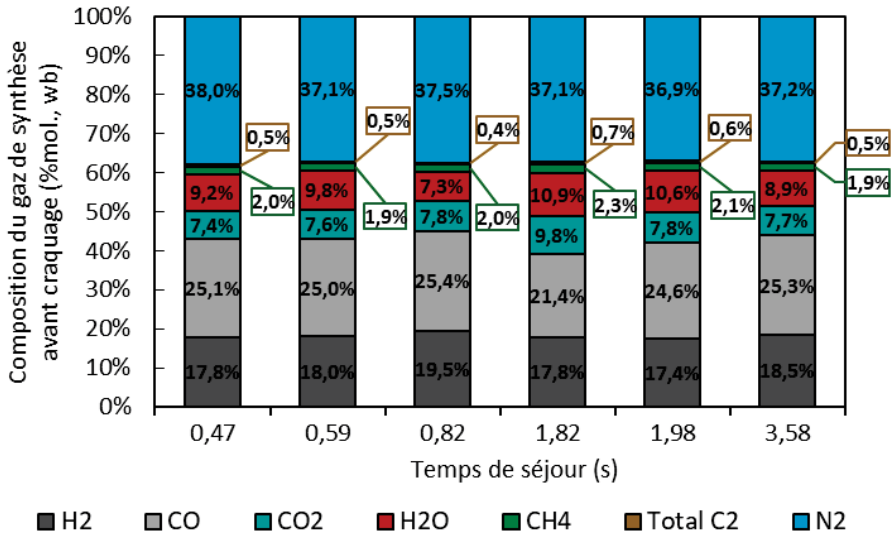

Figure 5-19 : Composition du gaz de synthèse avant conversion lors de l'étude de l'influence du temps de séjour (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C)

Pour quantifier l'influence du temps de séjour sur la composition du gaz de synthèse, nous avons comparé les conversions molaires (Tableau 5-9). Cette approche a ses limites pour l'essai à 3,58s : la hauteur du lit de charbon étant déjà maximale (90 cm) pour les essais autour de 2s, les temps de séjour supérieurs sont étudiés en diminuant le débit en entrée du réacteur de conversion. Ainsi, le débit total entrant pour l'essai à 3,58s est près de 2 fois inférieur aux autres essais. Les taux de variation sont représentés Figure E. 1(Annexe E).

Tableau 5-9 : Influence du temps de séjour sur les conversions molaires (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C)

Temps de séjour (s)	**0,47**	**0,59**	**0,82**	**1,82**	**1,98**	**3,58**
Conversion (mol/h)						
H_2	0,295	0,128	0,208	0,577	0,467	0,243
CH_4	0,002	-0,010	-0,002	-0,045	-0,010	-0,012
CO	-0,038	-0,206	0,003	0,456	0,013	0,142
CO_2	0,126	0,033	0,047	-0,114	0,112	-0,018
C_2H_4	-0,022	-0,019	-0,026	-0,046	-0,046	-0,018
C_2H_2	-0,004	-0,003	-0,002	-0,003	-0,004	-0,002
C_2H_6	-0,003	-0,003	-0,004	-0,008	-0,007	-0,003
Goudrons	-0,001	-0,005	-0,004	-0,008	-0,011	-0,006

Quel que soit le temps de séjour, du H_2 est produit et de la vapeur (non quantifiée sur ces essais) est consommée. Aux temps de séjour de 0,47s et 0,59s, du CO est consommé et du CO_2 est produit, montrant la présence de la WGS (Tableau 5-9). Avec l'augmentation du temps de séjour, la conversion de CO devient positive, et la production de CO_2 diminue (voire devient une consommation).

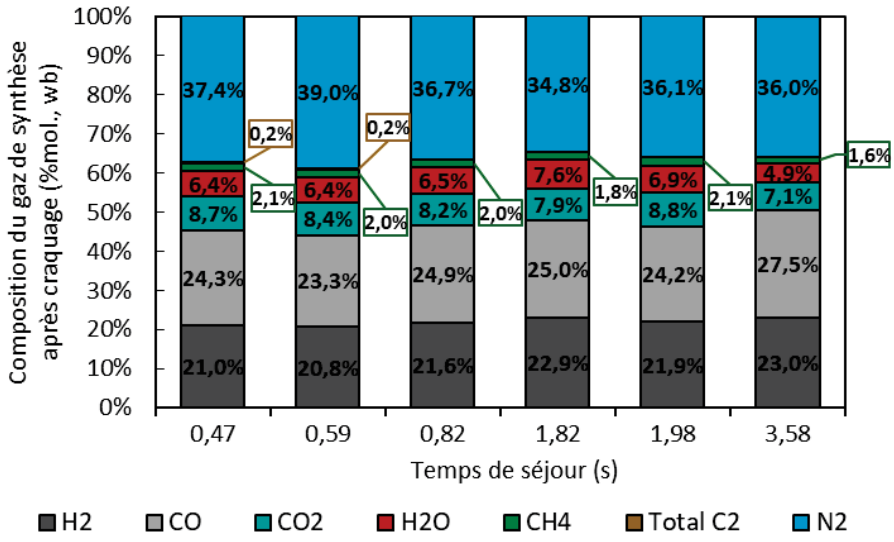

Figure 5-20 : Composition du gaz de synthèse après conversion lors de l'étude de l'influence du temps de séjour (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C)

Au regard de la composition du gaz de synthèse en sortie (Figure 5-20), il apparait que le temps de séjour n'a pas d'influence sur les concentrations molaires et donc également sur les PCI.

En résumé, le taux de variation des goudrons est sensible au temps de séjour : il est nécessaire de dépasser 2s pour atteindre 75% de conversion et plus de 3,5s pour une conversion totale.

Un temps de séjour de 1,82s à 800°C permet d'envisager un couplage direct avec un moteur avec une teneur hors BTEX de 151 mg/Nm³ et température de condensation de 40°C.

L'analyse des goudrons a mis en avant la formation de précurseurs de suies aux faibles temps de séjour (< 0,60s) à 800°C : benzène, naphtalène, biphényl, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène et benzo(a)anthracène. La formation de ces composés entraine une augmentation de la température de condensation des goudrons après conversion sur lit de charbon.

Le temps de séjour n'a pas d'impact sur la composition du gaz de synthèse et sur le PCI après craquage.

5.4. Influence de la température de craquage

D'après de nombreuses études sur des composés modèles et sur des gaz de synthèse, l'utilisation de charbon comme catalyseur permet de convertir les goudrons dès 700-750°C (voir étude bibliographique, partie 2.2). Des essais ont donc été menés sur une plage de température de 700°C à 900°C (Tableau 5-10) à un temps de séjour de 2s. Le choix de la température maximale de 900°C permet aussi d'être plus proche des niveaux de température rencontrés en zone de réduction d'un gazéifieur à lit fixe à co-courant.

Tableau 5-10 : Essais réalisés sur l'étude de l'influence de la température (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

Température de craquage (°C)	Temps de séjour moyen (s)	Teneur en goudrons avant craquage (mg/Nm³, wb)
699	1,97	5 556
750	2,02	4 271
805	1,98	6 902
900	2,04	16 040

5.4.1. Conversion et composition des goudrons

L'influence de la température sur **les teneurs en goudrons** après craquage est présentée Tableau 5-11. Une teneur en goudrons de 265 mg/Nm³ (hors BTEX) est obtenue après craquage du gaz de synthèse à 800°C et 2s. Cette teneur est néanmoins inférieure à celle obtenue après craquage à 900°C, du fait de la différence importante de la teneur en sortie gazéifieur.

Tableau 5-11 : Influence de la température sur la teneur finale en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

Température de craquage (°C) **Teneur en goudrons avant craquage (mg/Nm³, wb)**	**700** **5 556**	**750** **4 271**	**800** **6 902**	**900** **16 040**
Teneur en goudrons après craquage (mg/Nm³, wb)				
Total	4 713	3 282	1 691	2 396
Hors benzène	2 063	1 451	471	437
Hors BTEX	1 535	892	265	414

Les taux de variation des goudrons totaux, secondaires et tertiaires sont représentés Figure 5-21. Dès 750°C, la conversion des composés primaires et secondaires est totale. A 700°C, elle n'est en revanche que de 36% et 32% pour respectivement les composés primaires et secondaires. L'augmentation de la température de 700°C à 750°C n'est pas significative sur l'amélioration du taux de variation global (-16% à -23%). L'augmentation de la température de craquage de 750°C à 800°C est cette fois bénéfique avec un taux de variation des goudrons totaux qui passe à -75%. Une tendance similaire est observée sur les goudrons tertiaires.

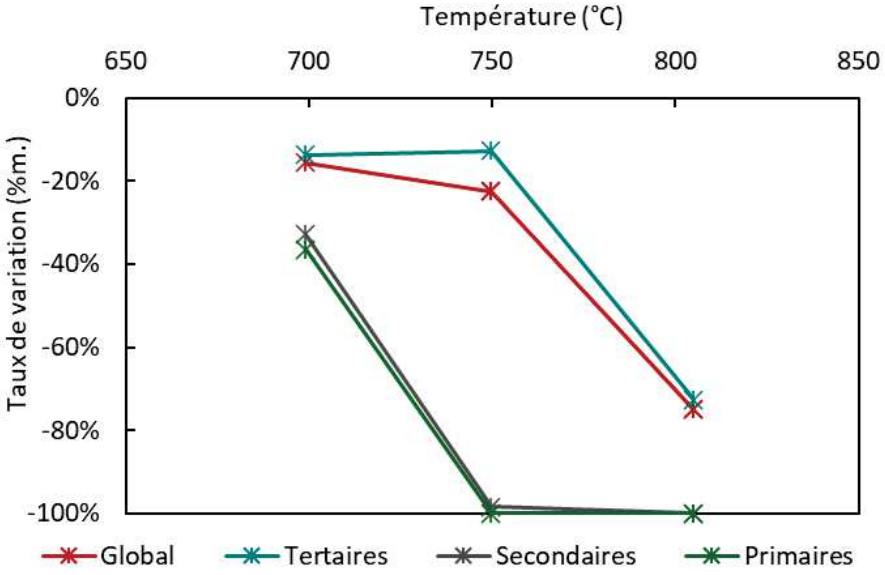

Figure 5-21 : Influence de la température sur les taux de variation massiques des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

A 900°C un taux de variation de -83% a été mesuré ; il n'est pas représenté sur cette figure car la teneur en goudrons initiale lors de cet essai était de l'ordre de 3 fois supérieure à celle des autres essais. Cependant nous avons un point de comparaison à 800°C avec une teneur initiale de 18,9 g/Nm^3, où un taux de variation de -49,7% a été mesuré.

Du benzène est légèrement produit à 700 et 750°C à des taux de production respectifs de 2% et 7% (Figure 5-22). Comme expliqué précédemment au Chapitre 4 (partie 4.2.3), la production de benzène par déméthylation de composés aromatiques comme l'éthylbenzène a lieu dès 650°C en milieu homogène pour un temps de séjour de 0,47s [43]. Fuentes-Cano et al. [59] ont également observé la production de benzène lors de la conversion d'un mélange réel à 750°C (temps de séjour de 0,2s dans un lit fluidisé de charbon). Dans leur étude, l'ensemble des autres classes de goudrons est converti dès 750°C et le benzène est également converti aux températures supérieures (850°C et 875°C). Ces auteurs ont avancé l'hypothèse de la conversion de composés aromatiques alkylés comme le toluène en benzène et CH_4.

Dans notre expérimentation, tous les composés tertiaires alkylés (Figure 5-22) sont convertis dès 700°C. Ces réactions sont en accord avec la production de CH_4, comme nous le verrons par la suite. Ces résultats confirment qu'une température supérieure à 750°C, pour un temps de séjour de 2s sur lit de charbon, est nécessaire pour commencer à convertir le benzène et ainsi voir la teneur de l'ensemble des goudrons diminuer.

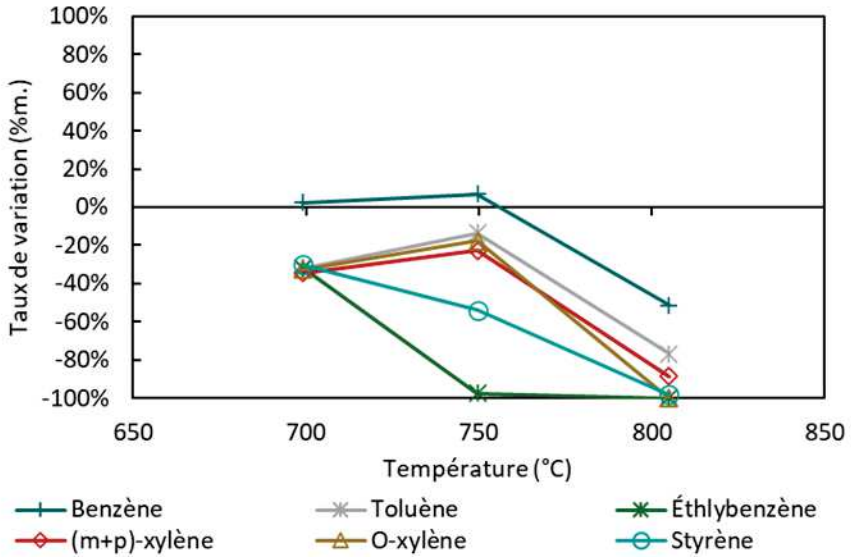

Figure 5-22 : Influence de la température sur les taux de variation des goudrons tertiaires monoaromatiques (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

La température de condensation des goudrons avant et après épuration du gaz de synthèse est représentée Figure 5-23. Pour les 3 températures de 700°C à 800°C, la température de condensation avant conversion des goudrons varie de 87°C à 102°C. Malgré la température de condensation initiale la plus élevée calculée lors de l'essai à 800°C, une température de condensation de 20°C après craquage est obtenue.

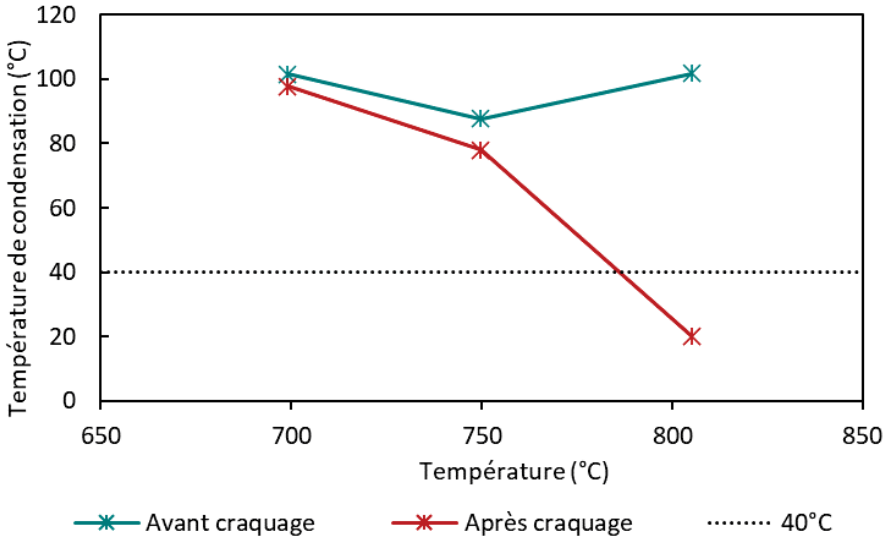

Figure 5-23 : Influence de la température sur la température de condensation (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) ; 40°C correspond à la température de condensation requise pour l'utilisation du gaz de synthèse dans un moteur

A noter que pour une température de 900°C, une température de condensation élevée de 63°C a été calculée après craquage. Ceci est dû à la présence, après craquage (Figure 5-24), en quantité élevée, de benzène, toluène et naphtalène, ainsi qu'à la présence de composés lourds tels que le phénanthrène (0,21%) et l'anthracène (0,24%). Après craquage à 800°C, les autres composés analysés sont le biphényl, le naphtalène-2-méthyl, le (m+p) -xylène et l'acénaphtylène (Figure 5-24).

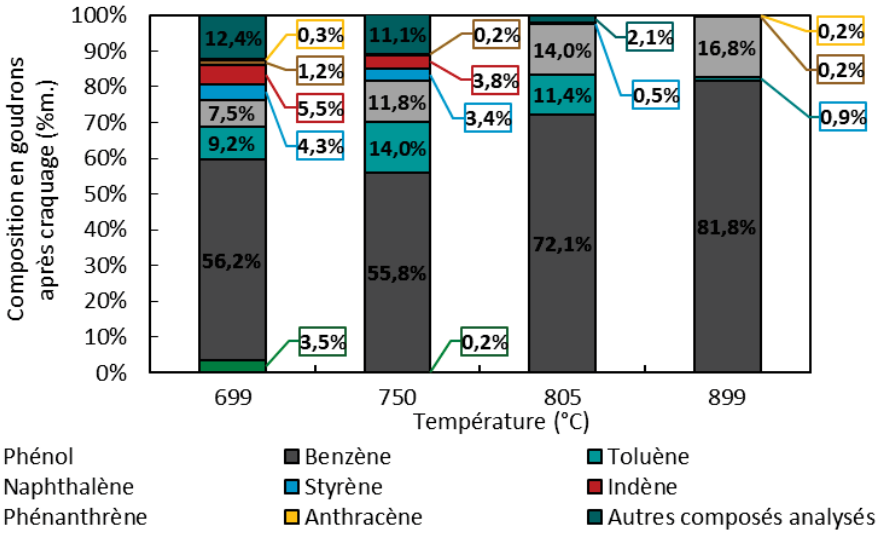

Figure 5-24 : Influence de la température sur la composition en goudrons après craquage (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

5.4.2. Conversion des gaz permanents et de l'eau

L'influence de la température sur la conversion sur lit de charbon a également été étudiée dans la configuration avec le gaz modèle (Tableau 5-12).

Tableau 5-12 : Essais réalisés pour l'étude de l'influence de la température

Nom de l'essai	Gaz	Lit	Température (°C)	Temps de séjour moyen (s)	Teneur en eau totale (%vol.)
GEK_10	Réel	Charbon	699	1,97	9,7
GEK_11			750	2,02	10,1
GEK_13			805	1,98	10,6
GEK_20			900	2,04	15,6
Model_46	Modèle	Charbon	695	1,95	9,9
Model_11			748	2,05	10,4
Model_21			803	1,98	9,9
Model_45			898	2,18	11,1

5.4.2.1. Essais avec gaz modèle

Les essais avec le gaz de synthèse modèle permettent de s'affranchir du rôle des goudrons et des hydrocarbures légers (C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6). Les conversions molaires pour les gaz permanents sont indiquées Tableau 5-13.

Tableau 5-13 : Influence de la température sur les conversions molaires (gaz modèle ; lit de charbon ; 2s)

Température (°C) **Temps de séjour (s)** **Nom de l'essai**	**695** **1,95** **Model_46**	**748** **2,05** **Model_11**	**803** **1,98** **Model_21**	**898** **2,13** **Model_45**
Conversion (mol/h)				
H_2	0,225	0,306	0,298	0,892
CH_4	0,004	-0,004	-0,042	-0,126
CO	-0,382	0,063	0,253	1,435
CO_2	0,296	0,147	-0,018	-0,403
H_2O	-0,241	-0,272	-0,308	-0,590

A 700°C, la consommation de CO et la production de CO_2 sont supérieures aux quantités stœchiométriques de H_2 et H_2O correspondant à la WGS. Ces tendances sur le CO et le CO_2 pourraient être expliquées par la réaction de Boudouard inverse qui est favorisée pour des températures inférieures ou égales à 700°C [107].

Les taux de variation des gaz permanents principaux et de l'eau sont représentés Figure 5-25.

A 750°C, l'apparition de la production de CO à hauteur de 4% couplée à une diminution de la production de CO_2 montre l'apparition de réaction de vapogazéification au dépend de la WGS. Ce phénomène est confirmé par une légère augmentation de la consommation de vapeur. Le CH_4 commence également à être reformé à 750°C sur lit de charbon.

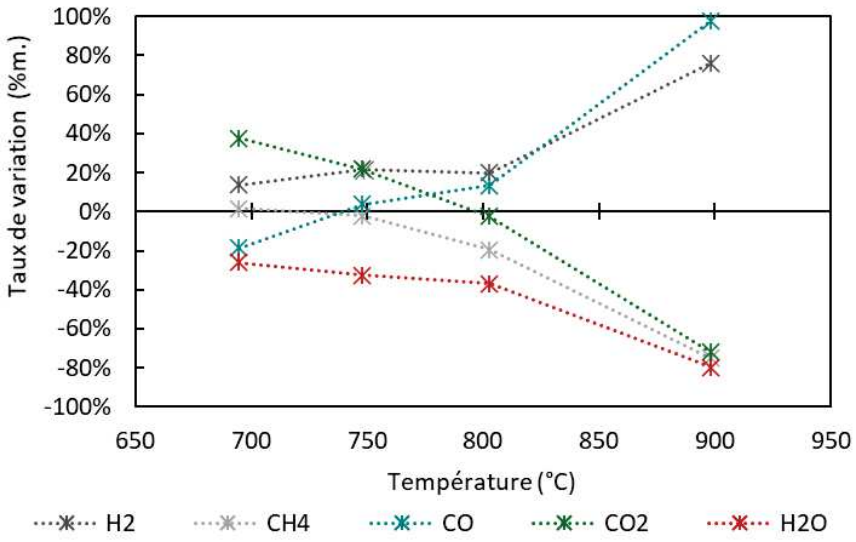

Figure 5-25 : Influence de la température sur les taux de variation (gaz modèle ; lit de charbon ; 2s)

A 800°C, les tendances associées à une élévation de la température sont à la hausse pour le CO (vers une production) et à la baisse (vers une consommation) pour le CO_2 et le CH_4.

A 900°C, les réactions de gazéification, à la fois à la vapeur et au CO_2, sont clairement accentuées avec des taux de variation de H_2O et de CO_2 de respectivement -80% et -71%. L'accentuation de la réaction de Boudouard s'observe également par un taux de production du CO (98%) qui devient supérieur à celui du H_2 (76%). Le CH_4 est également fortement reformé avec un taux de consommation de 75%.

Cette étude sur gaz modèle permet d'avoir une idée de la part des réactions principales. A 700°C, la réaction de WGS est majoritaire et la réaction de Boudouard inverse pourrait expliquer les tendances sur le CO et le CO_2. A 900°C, les réactions de Boudouard, de WGS et de reformage du CH_4 deviennent significatives avec des taux de consommation du CH_4, CO_2 et H_2O entre 70% et 80%.

5.4.2.2. Essais avec gaz réel

L'étude du Chapitre 4 a montré qu'avec le gaz réel, du CH_4 pourrait être produit à 800°C par conversion des hydrocarbures légers et des goudrons. Les essais sur gaz modèle détaillés précédemment ont montré qu'avec l'augmentation de la température à 900°C, le reformage du CH_4 augmente et le charbon est gazéifié à la vapeur et également au CO_2. Ainsi, l'étude de la conversion du gaz réel jusqu'à 900°C permettra de voir si la conversion des goudrons et des hydrocarbures mène également à la production de CH_4. Par la suite, nous discutons de l'influence de la température sur les taux de variation des gaz et du charbon, le PCI et la puissance gaz froid.

La composition du gaz de synthèse avant craquage est d'abord présentée Figure 5-26. Pour les 3 essais à 700°C, 750°C et 800°C, les compositions du gaz de synthèse sont semblables avec des concentrations molaires en H_2 et CO d'environ 17% et 25% respectivement. Pour l'essai à 900°C, des concentrations plus élevées en H_2O (15,6%) et CH_4 (2,9%) sont mesurées, ce qui est en général représentatif d'un gaz de synthèse plus chargé en goudrons.

Ainsi, un PCI plus faible de 5,97 MJ/Nm3 a été mesuré pour l'essai à 900°C par rapport à ceux à des températures inférieures (entre 6,07 à 6,16 MJ/Nm³).

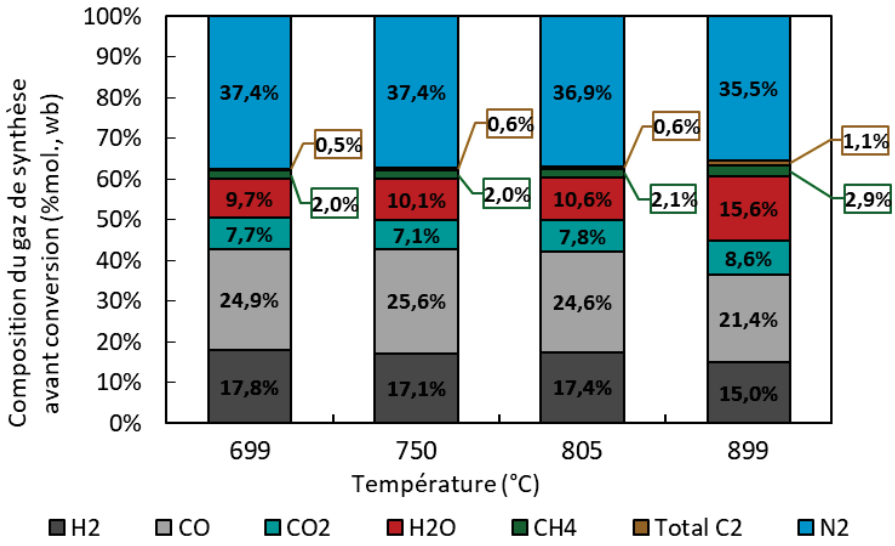

Figure 5-26 : Composition initiale du gaz de synthèse lors de l'étude de l'influence de la température (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

Pour quantifier l'influence de la température sur la composition du gaz de synthèse, nous avons mesuré les taux de variation des gaz permanents et de l'eau (Figure 5-27). Ces tendances sont similaires à celles observées lors des expérimentations avec le gaz modèle sur lit de charbon. A 800°C, le CH_4 et le CO_2 commencent à être consommés et du CO est produit.

Le taux de variation du CH_4 de -5% sur gaz réel (Figure 5-27) contre -19% sur gaz modèle confirme la conversion des goudrons et des hydrocarbures légers en CH_4 à 800°C.

A 900°C, les taux de variation avec le gaz réel et le gaz modèle sont similaires pour le CH_4 (respectivement -70% et -75%), l'H_2O (-85% et -80%), le CO_2 (-68 % et -72%) et le CO (+95% et + 98%). La différence est surtout significative sur le H_2, avec un taux de variation de 117% pour le gaz réel contre 76% pour le gaz modèle. Ce résultat semble donc mettre en avant le mécanisme de reformage des hydrocarbures légers et des goudrons préférentiellement en H_2. Par la réaction (Eq. (4-9)), la conversion des hydrocarbures légers expliquerait 13% de la production de H_2 et la conversion des goudrons 6%.

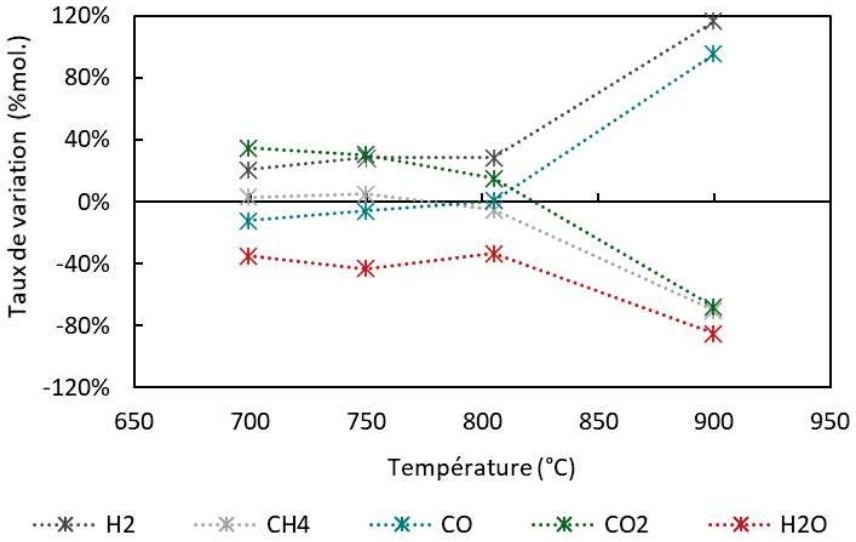

Figure 5-27 : Influence de la température sur les taux de variation des gaz (lit de charbon ; gaz réel ; 2s)

A 700°C et 750°C, une production de CH_4 de respectivement 0,0057 mol/h et 0,0091 mol/h (Tableau 5-14) est mesurée. Comme expliqué partie 5.4.1, cette production peut être liée à la conversion de certains composés aromatiques alkylés en benzène et CH_4. Pour ces 2 essais, les productions de benzène de 2,3% (à 700°C) et 7% (à 750°C) correspondent à une production molaire de benzène de respectivement 0,0017 mol/h et 0,0032 mol/h. Ces productions de benzène peuvent donc être corrélées à une partie de la production de CH_4 mesurée pour ces températures.

Tableau 5-14 : Influence de la température sur les conversions molaires (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

Température (°C) **Temps de séjour** **Nom de l'essai**	**699** **1,97** **GEK_10**	**750** **2,02** **GEK_11**	**805** **1,98** **GEK_13**	**899** **2,04** **GEK_20**
Conversion (mol/h)				
H_2	0,371	0,447	0,467	1,274
CH_4	0,006	0,009	-0,010	-0,146
CO	-0,308	-0,137	0,013	1,489
CO_2	0,267	0,198	0,112	-0,425
C_2H_4	-0,034	-0,040	-0,046	-0,063
C_2H_2	-0,004	-0,006	-0,004	-0,010
C_2H_6	-0,001	-0,005	-0,007	-0,008
H_2O	-0,339	-0,401	-0,334	-0,974
Goudrons	-0,002	-0,002	-0,011	-0,021
Charbon / coke	0,129	0,045	0,084	-0,592

La composition du gaz de synthèse après conversion à travers le lit de charbon pour les différentes températures étudiées est donnée Figure 5-28. L'augmentation de la température sur lit de charbon favorise les réactions hétérogènes de vapogazéification et Boudouard, qui consomment respectivement H_2O et CO_2 pour produire du H_2 et du CO. Ainsi, à 900°C un gaz de synthèse riche en H_2 (28,0%) et CO (36,1%) est obtenu. De plus, une faible teneur en eau de 2% est mesurée après conversion à 900°C. D'un point de vue industriel, la quantité de condensats à gérer dans le cas du refroidissement avant valorisation dans un moteur par exemple, serait faible.

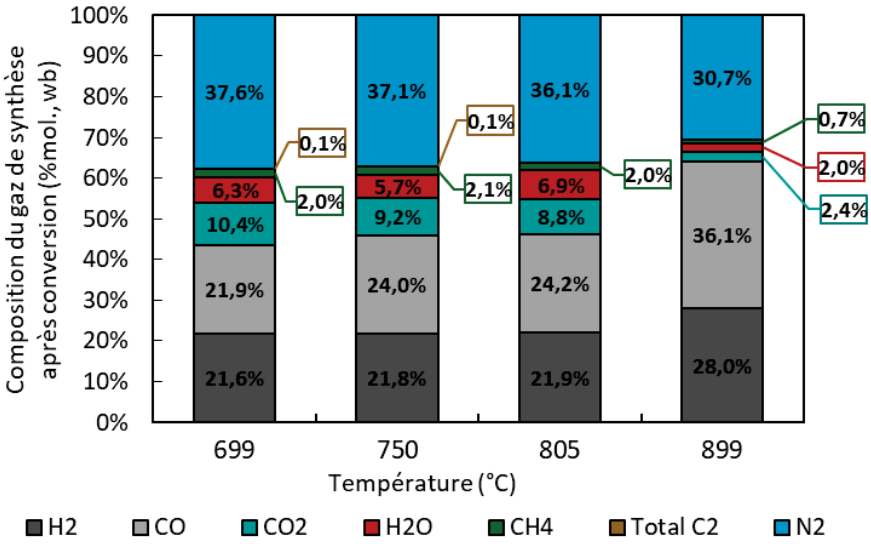

Figure 5-28 : Composition du gaz de synthèse, après conversion, lors de l'étude de l'influence de la température (lit de charbon ; gaz réel ; 2s)

Ainsi, la plus forte augmentation sur le PCI est mesurée à 900°C avec 31,5%, soit un PCI après craquage de 7,85 MJ/Nm^3 sur base humide (Tableau 5-15). Jusqu'à 800°C, l'influence de la température est négligeable sur le PCI du gaz de synthèse.

La même tendance est observée sur la puissance gaz froid, avec une valeur quasiment constante jusqu'à 800°C. A 900°C, la variation plus importante de la puissance gaz froid (+52%) que celle du PCI (+31%) montre une augmentation du débit molaire du gaz de synthèse. En effet, le débit est augmenté de 7,34 mol/h à 8,46 mol/h (Tableau 5-15), soit une augmentation du débit molaire (et donc volumique) de 15,2%.

Tableau 5-15 : Influence de la température sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

T (°C)	Débit avec goudrons (mol/h, wb)		PCI sans goudrons (MJ/Nm^3, wb)			Puissance gaz froid sans goudrons (W, wb)		
	Entrée	Sortie	Entrée	Sortie	Variation	Entrée	Sortie	Variation
699	10,03	9,99	6,07	5,90	-2,8%	378,3	366,1	-3,2%
750	9,20	9,26	6,16	6,17	0,1%	352,3	355,2	0,8%
805	9,43	9,61	6,11	6,15	0,6%	357,9	367,2	2,6%
899	7,34	8,46	5,97	7,85	31,5%	271,5	412,7	52,0%

En conclusion, cette partie montre qu'une température de 800°C pour un temps de séjour de 2s est nécessaire pour diminuer la teneur de l'ensemble des goudrons. Pour une température inférieure ou égale à 750°C du benzène est produit.

Une température de craquage de 900°C permet de convertir plus d'espèces avec un gaz de synthèse composé de 5 goudrons, principalement du benzène à 16,8%, du naphtalène à 81,8% et très peu de toluène à 0,9% (Figure 5-24, page 157).

A 900°C, les réactions de Boudouard, de WGS et de reformage du CH_4 deviennent significatives avec des taux de consommation du CH_4, CO_2 et H_2O entre 70% et 80%. Ainsi, à 900°C un gaz de synthèse riche en H_2 (28,0%) et en CO (36,1%) avec une très faible teneur en H_2O (2%) est obtenu, ce qui correspond à un PCI élevé 7,85 MJ/Nm^3. La variation de débit volumique de 15% couplée à l'augmentation du PCI de 31% permet une augmentation de la puissance gaz froid de 52%.

5.5. Influence de la teneur en goudrons sortie gazéifieur

A travers les essais réalisés précédemment sur lit de charbon, nous avons fait le constat que la conversion des goudrons et leur composition après craquage étaient influencées par leur teneur en sortie du gazéifieur. Avec un gazéifieur industriel, ces teneurs fluctuent, en particulier pendant les phases transitoires, ou encore du fait de la variation des caractéristiques du combustible (nature, humidité, …). Ainsi cette partie propose d'étudier l'influence de la teneur en goudrons sur leur conversion et celle du gaz de synthèse.

L'ensemble des essais réalisés pour cette étude est indiqué Tableau 5-16, la teneur en goudrons varie de 5,6 à 18,9 g/Nm^3.

Tableau 5-16 : Conditions opératoires et teneur en goudrons sortie gazéifieur des essais réalisés lors de l'étude de l'influence de la teneur en goudrons

Nom de l'essai	GEK_03	GEK_13	GEK_14	GEK_12	GEK_16
Température (°C)	804	805	808	801	804
Temps de séjour (s)	1,82	1,98	1,97	2,04	1,96
Masse initiale de charbon (g)	282	262	263	271	263
Teneur en goudrons (mg/Nm^3, wb)	5571	6902	8789	13141	18940

L'évolution du taux de variation en fonction de la teneur initiale en goudrons est présentée Figure 5-29. Dans les conditions opératoires de références (800°C et 2s), il apparait clairement 2 paliers de conversion : un premier autour de 75% de conversion pour les teneurs initiales entre 5,5 et 6,9 g/Nm^3 ; un second à 50% pour des teneurs initiales entre 8,8 et 18,9 g/Nm^3.

Les composés secondaires ne sont pas impactés par la teneur initiale, leur conversion étant toujours totale. La tendance sur les taux de variation des composés tertiaires est similaire à celle du taux de variation global. Ainsi, la teneur en goudrons en sortie du gazéifieur a seulement un impact sur les composés tertiaires.

Lors d'une étude de la conversion d'un mélange benzène / naphtalène à 850°C sur charbon, Hosokai et al. [69] ont aussi observé cette augmentation du taux de variation avec une diminution de leur teneur initiale. Leur taux de variation était de -63% pour le benzène et de -94% pour le naphtalène avec des teneurs initiales respectives de 12 et 3 g/Nm^3. En divisant la concentration par 2, les taux de variation de ces espèces augmentaient respectivement jusqu'à -93% et -99%. Ces auteurs n'ont toutefois pas expliqué cette tendance. Dans leurs essais, ce mélange était injecté dans un gaz constitué de H_2 (15,5%vol.) et de H_2O (15,5%vol.), qui peuvent avoir un impact comme nous le verrons par la suite.

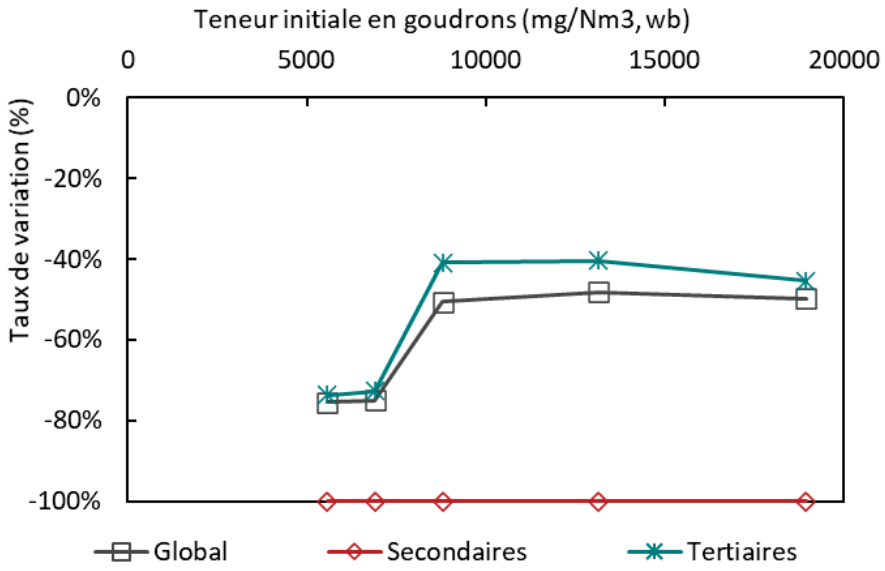

Figure 5-29 : Influence de la teneur initiale sur la conversion des goudrons (lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Les teneurs finales en goudrons pour les différentes teneurs initiales en goudrons étudiées sont présentées Figure 5-30. Pour des teneurs initiales faibles en goudrons (5,6 et 6,9 g/Nm^3), les teneurs finales hors BTEX le sont également (151et 265 mg/Nm^3). En passant à une teneur initiale de 8,8 g/Nm^3, tout comme sur le taux de variation, l'impact est significatif sur la teneur hors BTEX après conversion, avec une augmentation de la teneur de près de 4 fois pour atteindre 985 mg/Nm^3.

Bien que le taux de variation soit constant entre 8,8 et 18,9 g/Nm^3, il est important de noter que la quantité de goudrons convertis augmente avec la quantité de goudrons en entrée du réacteur de conversion. Ainsi, la masse de charbon étant similaire pour chaque essai (Tableau 5-16), la conversion des goudrons ne semble pas limitée par la quantité de charbon.

A ce stade, nous ne pouvons pas expliquer pourquoi de plus faibles taux de variation sont mesurés pour de fortes teneurs en goudrons. L'explication pourrait venir des compositions différentes du gaz de synthèse avant craquage et notamment des teneurs en eau plus élevées qui inhiberaient le craquage, comme nous l'avons montré précédemment. En effet, comme observé sur la Figure 5-31 (composition du gaz avant craquage), les teneurs initiales en H_2O les plus importantes sont mesurées pour les essais avec les teneurs en goudrons les plus élevées. Mais en résumé, dans ces conditions de dépendance entre la teneur en goudrons et la concentration en vapeur d'eau en sortie du gazéifieur, il n'est pas possible de statuer sur l'impact intrinsèque de la teneur en goudrons sur leur taux de variation.

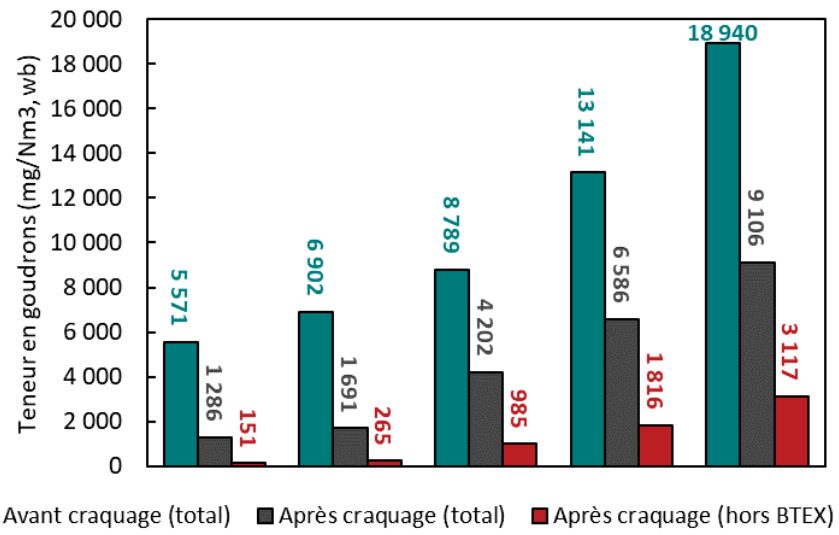

Figure 5-30 : Influence de la teneur initiale sur les teneurs finales total et hors BTEX en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

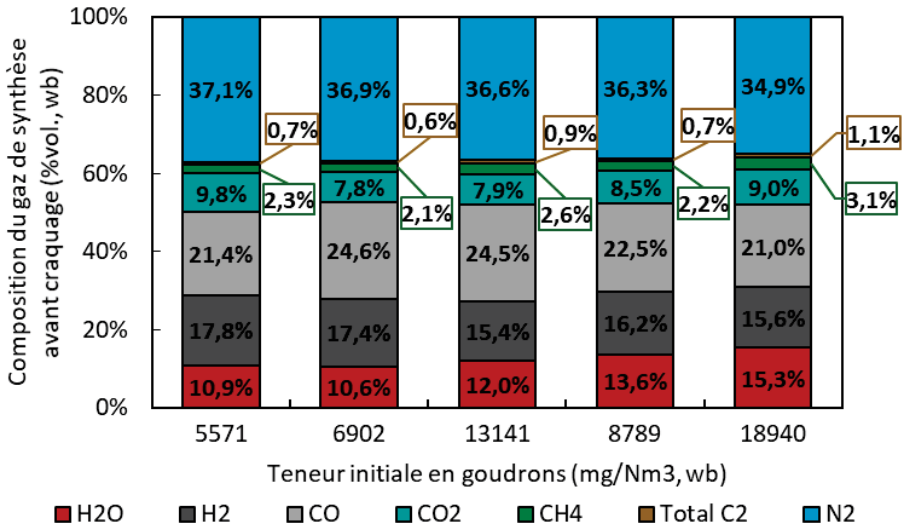

Figure 5-31 : Composition du gaz de synthèse avant craquage selon les teneurs initiales en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

5.6. Conclusions et perspectives industrielles

Ce chapitre a évalué l'influence des conditions opératoires (ajout d'air de vapeur d'eau, temps de séjour et température) sur la conversion des goudrons et du gaz de synthèse. Ces études ont permis d'aboutir aux principales conclusions rappelées ci-dessous :

- Un temps de séjour de 1,82s à 800°C permet d'envisager un couplage direct avec un moteur avec une teneur hors BTEX de 151 mg/Nm^3 et une température de condensation de 40°C ;
- L'ajout de 11,2% d'air dans le gaz de synthèse permet d'augmenter le taux de consommation des goudrons de 40% à 70% à 800°C et 2s. Dans ce cas, le PCI du gaz de synthèse est diminué de 12,6% malgré une production de H_2 de 32% ;
- L'ajout de vapeur d'eau pour augmenter la teneur de 12 à 19% diminue le taux de variation des goudrons, mais le PCI du gaz de synthèse est amélioré de 8,4% ;
- Pour des temps de séjour inférieurs à 0,6s à 800°C sur lit de charbon, des composés HAP sont formés malgré un taux de variation des goudrons de -41%. La production de ce type de goudrons a pour conséquence d'augmenter la température de condensation des goudrons après craquage ;
- Avec une température de 900°C, un taux de variation des goudrons globaux de -83% a été mesuré malgré une teneur initiale importante de 16 g/Nm^3. Un PCI élevé de 7,85 MJ/Nm^3 a également été mesuré après craquage, soit une augmentation de 31%, du fait notamment d'un taux de production de 117% en H_2.

L'objectif de cette dernière partie est de tester un jeu de conditions opératoires optimal au regard des conclusions citées précédemment et des contraintes industrielles. Les contraintes pour la valorisation du gaz de synthèse dans un moteur à combustion interne sont prises comme référence, à savoir une teneur en goudrons inférieure à 100 mg/Nm^3 (hors BTEX) et une température de condensation des goudrons inférieure à 40°C.

Les solutions envisagées pour une industrialisation sont la mise en place d'un réacteur de conversion en aval du gazéifieur et / ou l'optimisation de la zone de réduction du gazéifieur. Cette deuxième option permettrait de profiter de la présence de charbon à une température de l'ordre de 800-900°C et ainsi éviter de maintenir en température un second réacteur. Dans cette zone de réduction, le temps de séjour des gaz est très faible (< 0,05s). Même si une augmentation du temps de séjour dans cette zone est envisageable, il est contraignant de se rapprocher des temps de séjour testés dans cette étude (de 0,5 à 2s) du fait de la taille importante des installations que cela impliquerait. Pour compenser ce temps de séjour faible, l'injection d'air et de vapeur d'eau favoriserait à la fois la conversion des goudrons (par l'ajout d'air) et l'augmentation du PCI du gaz de synthèse (par l'ajout de vapeur).

Ainsi, la réflexion menant aux choix des conditions opératoires indiquées Tableau 5-17 est résumée ci-dessous :

- Une température de 900°C pour être proche des niveaux de température de la zone de réduction dans un réacteur de gazéification de chez NAODEN ;
- L'ajout de 10% d'air pour favoriser la conversion des goudrons et apporter un supplément d'énergie aux réactions endothermiques de conversion des goudrons et de gazéification ;
- L'ajout de 10% de vapeur d'eau pour compenser la perte de PCI du gaz de synthèse lié à l'ajout d'air ;
- Un temps de séjour faible de 0,5s pour minimiser la quantité de charbon et la dimension du réacteur.

Tableau 5-17 : Conditions opératoires optimales

Température (°C)	900
Temps de séjour (s)	0,58
Teneur en air totale (%vol.)	12,5
Teneur en eau totale (%vol.)	20,1

L'impact de ces conditions opératoires sur les compositions et les taux de variation des goudrons et des gaz permanents est détaillé ci-après.

Un taux de variation des goudrons de -97% (Figure 5-32) a été mesuré dans ces conditions pour une teneur initiale en goudrons de 10 358 mg/Nm^3 (wb) dans le gaz de synthèse en sortie du gazéifieur, avant l'ajout d'air et de vapeur d'eau. Seul du benzène est mesuré après craquage à travers le lit de charbon avec une concentration de 220 mg/Nm^3. A noter que pour cette composition en goudrons, la température de condensation n'est pas calculable avec le modèle utilisé dans toute cette étude [104]. Elle se situe au-delà des limites de définition du modèle (entre -20°C et 200°C) et est donc inférieure à -20°C. Ces conditions opératoires permettent donc d'abattre totalement les goudrons problématiques pour une valorisation du gaz de synthèse dans un moteur thermique par exemple.

Concernant les gaz permanents, du H_2 (+135%) et du CO (+55%) sont significativement produits malgré l'ajout de 10% d'air (Figure 5-32). La teneur en CH_4 est diminuée de 34%.

Dans ces conditions, un gaz plus riche en H_2 (26,7%), CO (24%) et moins riche en CO_2 (6%) est obtenu après craquage (Figure 5-33). Une teneur en eau encore élevée de 7,5% est également mesurée, et les hydrocarbures légers (C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6) sont totalement convertis.

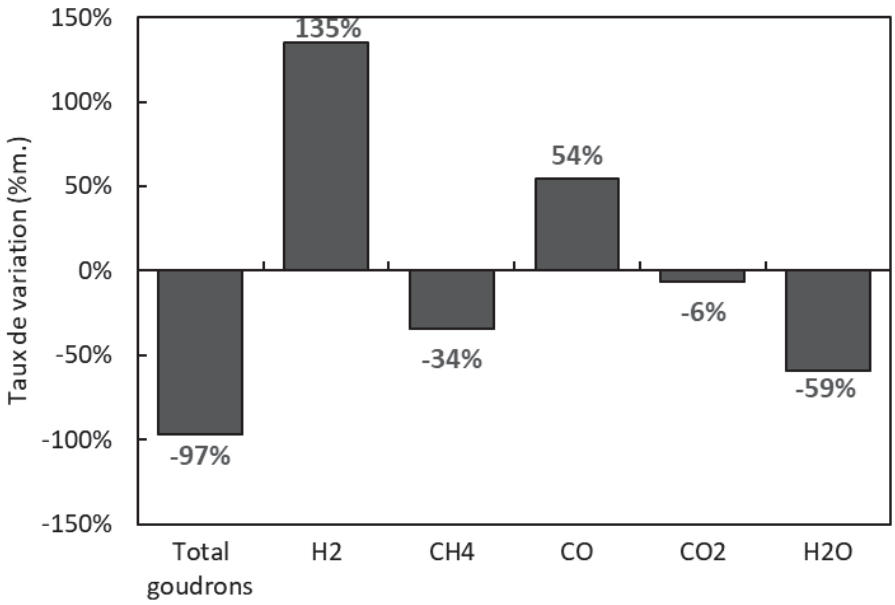

Figure 5-32 : Taux de variation des goudrons total, des gaz permanents principaux (H_2, CH_4, CO, CO_2), et de l'eau (gaz réel ; lit de charbon ; 900°C ; 0,58s ; 12,5% d'air ; 20,1% d'eau)

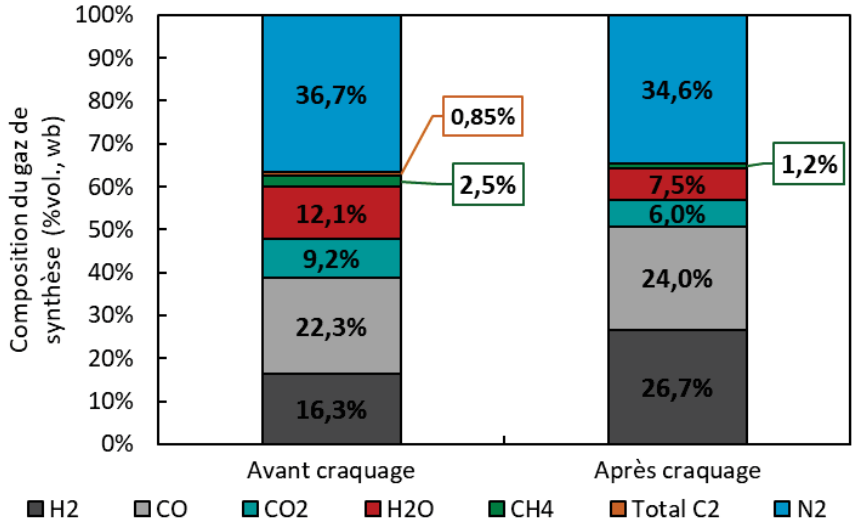

Figure 5-33 : Composition du gaz de synthèse avant et après craquage (lit de charbon ; 900°C ; 0,58s ; air : 12,5% ; vapeur : 20,1%)

A partir des compositions détaillées Figure 5-33, l'impact de ces conditions opératoires sur le PCI et la puissance gaz froid est présenté Tableau 5-18. Les grandeurs en entrée sont calculées avant l'ajout de vapeur et d'air. Une augmentation de PCI de 10,2% est mesurée, l'ajout de vapeur permet donc bien de compenser l'impact de l'air sur le PCI. L'augmentation plus importante de la puissance de 21% est liée à l'augmentation du débit volumique total de 38%.

Tableau 5-18 : Influence de l'ajout de vapeur sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 900°C ; 0,58s)

Débit avec goudrons (mol/h, wb)			PCI sans goudrons (MJ/Nm^3, wb)			Puissance gaz froid sans goudrons (W, wb)		
Entrée	**Sortie**	**Variation**	**Entrée**	**Sortie**	**Variation**	**Entrée**	**Sortie**	**Variation**
4,60	6,35	38%	5,74	6,32	10,2%	206,3	249,9	21,1%

En conclusion, les conditions opératoires suivantes : 900°C ; 0,58s ; ajout de 12,5% d'air et 20,1% de vapeur d'eau, permettent de réduire la teneur en goudrons de 10 358 g/Nm^3 à 220 mg/Nm^3 (5 535 à 0 mg/Nm^3 hors benzène) et d'augmenter le PCI de 10%. Ces conditions opératoires permettent ainsi d'épurer suffisamment le gaz de synthèse pour une valorisation dans un moteur à combustion interne.

Conclusions et perspectives

Ces travaux de thèse, réalisés en collaboration entre l'entreprise Naoden et l'unité de recherche BioWooEB, ont porté sur la conversion d'un gaz de synthèse et ses goudrons à travers un lit fixe de charbon de bois. Dans ce milieu poreux réactif, de nombreux phénomènes et réactions chimiques complexes et couplés interviennent entre le gaz de synthèse, les goudrons et le charbon. L'objectif de ces travaux était de comprendre et de quantifier l'influence des paramètres (température, temps de séjour, teneur en air, teneur en eau) sur la conversion du gaz de synthèse afin de définir les conditions opératoires optimales en vue d'une application industrielle.

Une approche expérimentale à l'échelle pilote a été mise en place à travers le couplage d'un gazéifieur commercial à un réacteur de conversion. Ce dernier a été spécialement conçu, réalisé et mis au point dans le cadre de cette étude. Un échantillonnage simultané du gaz de synthèse en amont et en aval de ce réacteur a été réalisé à chaque expérimentation pour s'affranchir au mieux des fluctuations de la qualité du gaz de synthèse imposées par le gazéifieur. Les taux de variation à travers le lit de charbon ont été quantifiés par les mesures en amont et en aval des débits et compositions des espèces gazeuses condensables et incondensables. Certaines expérimentations ont également été réalisées soit avec un lit de matériaux inertes pour étudier spécifiquement le craquage thermique, soit avec un gaz de synthèse modèle sans goudron pour étudier uniquement les réactions mettant en jeu les gaz permanents.

L'étude expérimentale sur la conversion des goudrons a été menée après la caractérisation du gazéifieur commercial dans son régime nominal choisi pour l'ensemble des expérimentations. En parallèle, une étude paramétrique a été menée portant sur l'influence de l'humidité de la biomasse et de la charge électrique sur les performances de cette unité de gazéification.

Concernant l'étude du craquage, sur la base de l'analyse bibliographique, des essais ont d'abord été menés dans des conditions opératoires de référence pour la conversion des goudrons : 800°C et 2s. Dans ces conditions, et pour une teneur en goudrons de l'ordre de 9 g/Nm^3, le taux de variation des goudrons à travers un lit de charbon est de -51%. La part du craquage thermique sur la conversion des goudrons est de 11%.
A 800°C et 2s, le gaz de synthèse est enrichi de 43% en H_2 malgré le rôle inhibiteur de celui-ci sur la réaction de vapogazéification. L'approche expérimentale mise en place pour découpler le plus possible les phénomènes a montré que les goudrons et les hydrocarbures légers génèrent du H_2, du CH_4 et du coke.

Dans un second temps, des essais ont été menés pour étudier l'influence de la teneur en air, de la teneur en eau, du temps de séjour et de la température sur la conversion des goudrons et des gaz permanents. Une augmentation de ces paramètres favorise la conversion des goudrons à l'exception de la teneur en eau. Nous avons mesuré qu'une teneur en vapeur d'eau de 19% diminuait le taux de variation des goudrons à -40%, contre -50% pour une teneur en eau de 12%. Cependant, l'ajout de vapeur, permet une amélioration du pouvoir calorifique (inférieur) du gaz de synthèse de 8,4%.

L'ajout de 11,2% d'air dans le gaz de synthèse permet lui d'augmenter le taux de variation des goudrons à -70% contre -40% sans air, à 800°C et 2s. Dans ce cas, le pouvoir calorifique (inférieur) du gaz de synthèse est diminué de 12,6% malgré un taux de production de dihydrogène de 32%.

Pour une faible teneur en goudrons de 5,7 g/Nm^3 et un temps de séjour de 1,82s à 800°C, le craquage sur lit de charbon permet d'envisager un couplage direct avec un moteur grâce à une teneur en goudrons hors BTEX de 151 mg/Nm^3 et une température de condensation de 40°C.

Pour des temps de séjour inférieurs à 0,6s à 800°C sur lit de charbon, des composés hydrocarbures aromatiques polycycliques sont formés malgré un taux de variation des goudrons de -41%. La production de ce type de goudrons a pour conséquence d'augmenter la température de condensation des goudrons après craquage.

Enfin, un test avec des conditions opératoires en vue d'une application industrielle a été présenté. Avec ces paramètres, 900°C ; 0,58s ; 12,5% d'air ; 20,1% d'eau, un gaz de synthèse uniquement composé de 220 mg/Nm^3 de benzène est obtenu après craquage avec un pouvoir calorifique (inférieur) élevé de 6,32 MJ/Nm^3.

Cette thèse a apporté de nombreuses informations pertinentes sur le comportement d'un gaz de synthèse réel à travers un lit de charbon et sur l'influence des conditions opératoires à mettre en œuvre pour la production d'un gaz de synthèse épuré.

Pour la suite des recherches, il nous apparait essentiel de porter une attention particulière sur les propriétés du charbon (propriétés texturales, surface carbonée, espèces minérales, groupes oxygénés) afin de définir celles optimales au regard de la conversion des goudrons et du gaz de synthèse.

Par ailleurs, l'industrialisation de ce type de solution passe également par des essais sur des durées plus longues afin d'appréhender les questions liées à la désactivation et / ou à la consommation de ce catalyseur.

Annexe A. How electrical engine power load and feedstock moisture content affect the performance of a fixed bed gasification genset

Valentin Huchon[a,b,*], François Pinta[b], Jean-Michel Commandré[b], Laurent Van De Steene[b]

[a]*NAODEN, 10 Rue des Usines, 44100 Nantes, France*

[b]*BioWooEB, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France*

*Corresponding author.

E-mail addresses: valentin.huchon@cirad.fr (V.Huchon), francois.pinta@cirad.fr (F.Pinta), jean-michel.commandre@cirad.fr (J.M. Commandre), laurent.van_de_steene@cirad.fr (L.Van De Steene)

A.1. Abstract

Performance of wood gasification genset is sensitive to the moisture content in the feedstock and the electrical load (demand of users). This study investigates the influence of these process parameters on the electrical efficiency of the genset (η_{global}), the electrical engine efficiency (η_{engine}), the cold gas efficiency (CGE), and the syngas composition. Experimental tests were carried out by varying the moisture content from 11% to 23% and the electrical power from 4.7kW to 12.8kW on a commercial gasifier equipped with precise measuring tools. The increase of the performance when the electrical load is increased or when the moisture content in the wood chips is decreased is both quantified and discussed. Such behaviour was mainly explained by differences in engine filling rates and reactor temperatures.

A.2. Introduction

Biomass energy systems have significant potential for reducing greenhouse gas emissions by replacing fossil fuels in energy production. Decentralised electricity generation has many environmental and social advantages in developing countries where grid coverage remains low. For low power electricity production, gasification makes it possible to convert biomass more efficiently than using steam or organic cycle solutions [113]. Gasification produces a syngas with high CO and H_2 contents, which after cleaning and cooling, is injected into an internal combustion

engine to produce electricity. In the case of very low lower production, typically below 100 kWe, commercial solutions are based on fixed bed technologies, due to their robustness and simple design. To evaluate the economic viability of a project, it is indispensable to know the performance criteria, such as electric efficiency, cold gas efficiency, as well as the specific consumption rate. In that context, the concentration of tar in the syngas is an important performance criterion as it will influence the design of the cleaning system and the maintenance requirements of the plant. Such criteria differ considerably from one process to another and reliable information remains difficult to obtain.

In practice, operating a small-scale gasifier for rural applications such as small industries or private use faces two main difficulties. The first is that the demand for electricity is not constant and may fluctuate significantly over time. Consequently, the gasifier is often required to operate with a much lower load than its nominal one, leading to a drastic decline in performance. The electric efficiency and gas quality in particular will be significantly reduced. Second, the moisture content of the feedstock may also vary due to the origin and the storage/drying conditions, disturb the operation of the gasifier and have an impact on performance.

We found few data in the literature on the impact of the electric power load or moisture content on the overall performance of gasification gensets [114]. Most studies investigated only the impact of the equivalence ratio [115,116], or the nature of the feedstock [117,118]. Previous experimental [119–121] and numerical studies [114,120,122,123] at pilot scale are a great help in understanding the behaviour of a gasification reactor under varying moisture contents, but few have focused on its impact on electric or cold gas efficiencies [114,121]. In most experimental studies in the literature, some parameters e.g. air mass flow rate [119], biomass mass flow rate [116,124,125], or the syngas flow rate [126] were fixed. This mode of operation differs significantly from that of a real gasification process. Indeed, the suction of the syngas engine, which is controlled by the required electric load, simultaneously sets the syngas production rate, the air mass flow rate, the biomass consumption rate and the gasification temperature. Consequently, available scientific studies in which the air or the biomass flow rates are fixed *a priori* make it difficult to elucidate the role of moisture content or electric load in the overall performance of the gasifier. Moreover, performance data provided by manufacturers concerns in general optimised operating conditions in terms of feedstock moisture content in the feedstock and specific electrical load. Likewise, no quantified data are available on the quantity and nature of the tars produced when the moisture content of the feedstock and the electrical load are varied based on the operation of a complete gasification genset.

The objective of this study was thus to measure the performances of a gasification genset,

specifically that of electric efficiency, cold gas efficiency, wood specific consumption, and tar content in the syngas. For this purpose, a commercial fixed bed gasifier was instrumented to allow measurement of effective electric power, flow rates of wood, air, and syngas, and syngas composition. Wood chips whose moisture content ranged from 11% to 23% were selected for the experiments, and the electrical load was successively adjusted to 4.7, 10.7 and 12.8 kW. This paper provides new insight on the performance of gasification genset and may support researchers for the validation of CFD models, as well as operators and manufacturers in the optimisation of their process.

A.3. Material and method

A.3.1. Wood chips

Maritime pine (Pinus pinaster) wood chips were used for all the experiments.

Proximate analyses were carried out in a muffle furnace according to standards AFNOR NF EN 1860-2 and AFNOR XP CENT/TS 14775. The ash and volatile matter content were respectively 0.9%wt and 81.7wt on dry basis. The fixed carbon content, obtained by difference, was 17.4%wt. Ultimate analyses (C, H, N, S content) were performed using a Vario Macro Cube analyser. C, H and N mass content were respectively 50.9%wt, 6%wt and 0.1%wt on dry basis The O content was 43%wt. (by difference). Heating value of wood chips was measured using a calorimeter (Parr Instrument, Parr-6200) according the standard NF EN ISO 18125. A value of 18.7 MJ/kg on dry basis was measured.

Wood chips were delivered with an initial moisture content of approximately 25%. As moisture content in the wood chips was to be investigated, some samples were dried naturally on the sun to reach moisture contents of 23%, 17% and 11%. Eleven percent moisture content represents the stabilization moisture content in air at Montpellier in the south of France, where the experiments were conducted.

A.3.2. Gasification system

A commercial PP20 gasifier designed by All Power Labs (Figure A. 1) was used for this study of the influence of the moisture content of the wood chips and electrical load on process performance. The PP20 gasifier represents a complete biomass power generation solution with a maximum electrical output of approximately 17 kW at 50 Hz according to the manufacturer. The

gasification system comprises a gas generating unit, a filter unit and an internal combustion engine.

Figure A. 1 : PP20 Gasifier (All Power Labs)

In the gas generating unit, the biomass is delivered by the fuel auger at the top of the reactor that contains the drying stage and the pyrolysis stage. The air is preheated with the outgoing syngas and enters the reactor through air nozzles to create a combustion zone in which the pyrolysis tars are oxidised. The hot gases produced in the combustion zone react with the char in the reduction zone to produce fuel gases such as CO and H_2. The residual char that does not react with the combustion gases is removed from the reactor by an auger.

The reactor is equipped with two temperature sensors to measure the temperature under the restriction (combustion) zone and at the top of the grate basket. Two pressures are also measured inside the reactor, before the combustion zone, and at the gas outlet.

At the outlet of the gasifier, the syngas passes through a cyclone to filter the fine dust. It is then cooled in an air heat exchanger. A char bed filter is used to remove particulates, moisture and tars. Finally, the syngas is mixed, in a stoichiometric ratio, with the air coming out of the heat exchanger and combusted in the engine, which is coupled to an alternator to generate electrical power. A variable load bank of maximum 15 kWe was used to set the electrical power.

A.3.3. Experimental procedure

The different steps of the experiment are described below. Each step is characterised by the temperature levels shown in Figure A. 2.

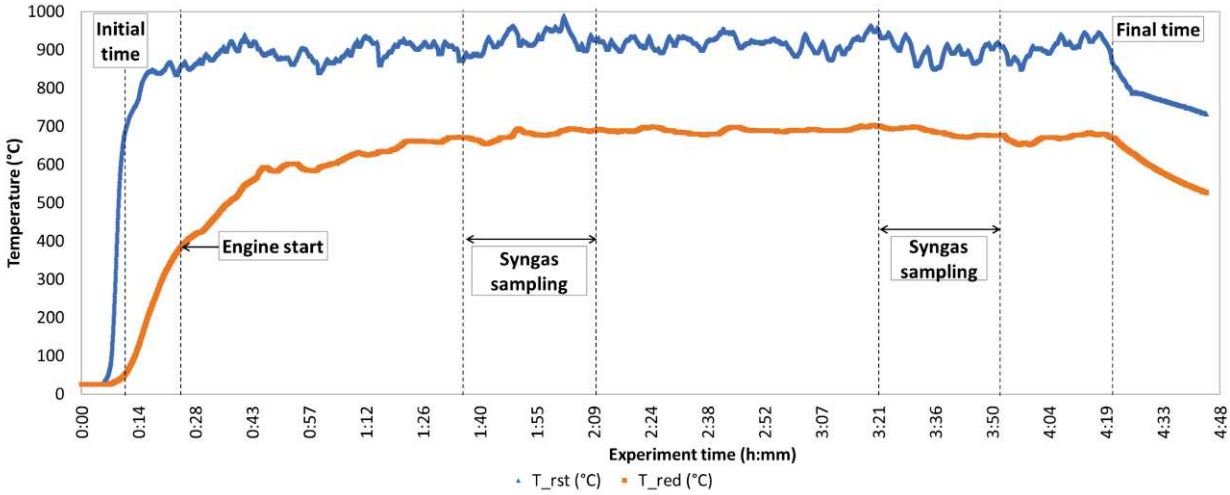

Figure A. 2 : Temperatures in the combustion zone (T_rst) and in the reduction zone (T_red)

First, the gasifier was started using a propane burner until the temperature in the reduction zone (T_{red}) reached 80 °C. During the preheating period, the syngas was sent to the flare. The engine was started when T_{red} was higher than 300 °C; the heating time was less than 20 min. The electrical load was gradually increased to the desired one. Once the system reached steady state, the syngas was sampled over a period of 30 min. during which several parameters were measured; these included mass flowrates (air, syngas, woodchips), electrical load, temperature and pressure. Finally, during the shutdown of the system, the electrical load was gradually reduced until the engine stopped, and the syngas was sent to the flare. The air inlet of the gasifier was closed, which corresponded to the end of the experiment.

In the first step, the process, including heat and mass balances, was characterised considering a moisture content of 10.9% and an electrical load of 9.7 kW.

In the second step, a parametric study was performed. The electrical load was first varied from 4.7 to 12.8 kW with a constant wood chip moisture content of 17%. The moisture content was then varied from 11% to 23%, the electrical load remained fixed at 10 kW. These moistures contents correspond approximately to the manufacturer's specifications (9% to 23% on wet basis). Operating conditions of all experimental runs are listed in Table A. 2.

A.3.3.a. Gas sampling and analysis

The sampling line (Figure A. 3) adapted from the tar protocol makes it possible to sample the gas at the outlet of the reactor, just next the cyclone, where the average temperature was 385 °C. This temperature was higher than the tar condensation temperature. The heaviest tars start to condense between 300 °C and 350 °C depending on the compounds and their concentration in the syngas [127]. During sampling, condensable gases were condensed, and permanent gases were continuously analysed.

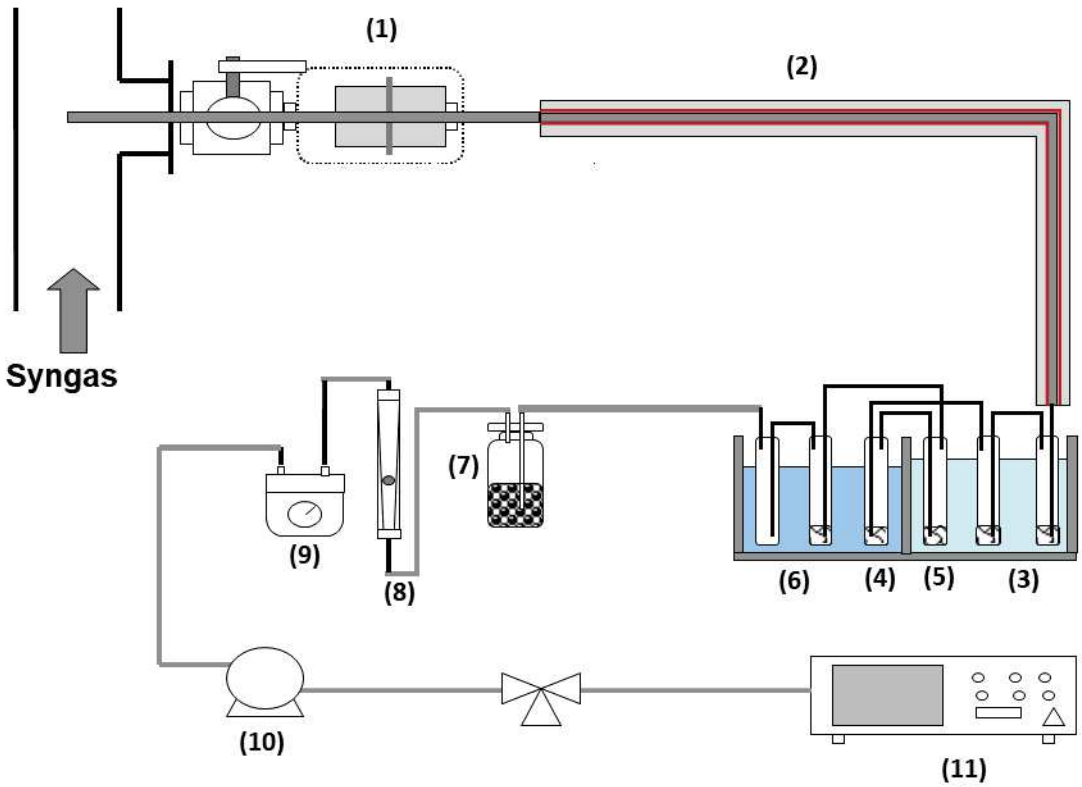

Figure A. 3 : Sampling system for condensable and non-condensable gas systems

The syngas was sampled through a heated filter (1), and a sampling line heated to 350 °C (2) to avoid condensation. The syngas then passed through a set of six impingers to trap the condensable gases. The first five impingers were filled with 100 mL of isopropanol, the sixth remained empty. The two first impingers (3) were maintained at a temperature 40 °C to condensate majority of vapor and heavy molecules. The third impinger (4) was maintained at -20 °C, the fourth (5) at 40 °C and the two following (6) at -20 °C. The second, third and fifth impingers were equipped with a porous quartz frit to collect the lighter molecules of the condensates and the remaining steam. Next, the dried syngas was pumped (10) through an impinger filled with silica gel, a mass

flowmeter (8), and a volumetric counter (9). The last impinger (7), allowed complete absorption of the residual condensates and water to protect the Micro-GC system. The sampling flow rate was kept constant during the experiments at 3.5 Nl/min. The flow rate had to be sufficiently high to collect a significant mass of condensates for further analysis, but low enough to avoid rapid clogging of filters and porous frit in the sampling line. Finally, the clean syngas was continuously analysed by a Micro-GC system (11). The sampling time was fixed at 30 min.

A.3.3.b. Permanent gases

Gas chromatography was used to analyse the concentrations of permanent gases. In this study, the VARIAN CP 4900 system equipped with TCD detectors with two columns (MolSieve 5 Å and PoraPlot Q) was used. The first column, MolSieve 5 Å, used Argon as carrier gas and measured N_2, CO, H_2, O_2, CH_4. The Column 2, PoraPlot Q, used Helium as carrier gas and measured $CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$.

A.3.3.c. Condensates

The condensates correspond to the sum of water and tars.

The mass of water in the condensates and isopropanol (y_{water}) was determined by the Karl-Fischer titration method according to the ASTM E203-80 standard. The METTLER TOLEDO V20 system was used. As all impingers were weighed before and after sampling, the mass of condensates and isopropanol ($m_{ipa + condensates}$) was known. As the isopropanol used is not anhydrous, its moisture content was determined and subtracted. The mass of water (m_{water}) sampled in the condensates was calculated as follows:

$$m_{water} = y_{water} * m_{ipa + condensates} - y_{water,ipa} * m_{ipa} \quad (1)$$

The mass water content of the syngas ($y_{water,SG}$), on a dry basis, was calculated based on the dry syngas volume (V_{SG}) in Nm^3 determined with the volumetric counter, as follows:

$$y_{water,SG} = \frac{m_{water}}{\frac{V_{SG}}{V_{mol}} * M_{SG}} = \frac{m_{water}}{m_{SG}} \quad (2)$$

where M_{SG} is the molecular weight of the syngas on a dry basis, and V_{mol} = 22.4*10^{-3} Nm^3/mol is the molar volume of ideal gases in standard conditions. SG is related to the syngas without tar.

The condensable species were analysed by gas chromatography-mass spectrometry (GC–MS, Agilent 6890 chromatograph coupled with an Agilent 5975 mass spectrometer). The GC column DB1701 was 60 m long, 0.25 mm in diameter with a film thickness of 0.25 µm. Helium was used

as carrier gas with a constant flow rate of 1.9 mL/min. GC–MS analysis was conducted in two modes (split and splitless). For the split mode, the split ratio was 10:1, and the column oven temperature was programmed from 45 °C to 120 °C at 3 °C/min and then increased to 270 °C at 20 °C/min. A similar programme was applied for the splitless mode but held at 270 °C for 60 min. The transfer line was maintained at 270 °C. The mass spectrum was acquired using a quadrupole with an electron voltage of 70 eV. The quadrupole temperature was 150 °C, and the ion source temperature was 230 °C. A sample volume of 2 mL of condensable species was filtered through a 0.45 µm nylon microfilter (Agilent) prior to analysis to remove contaminants. Then, 1 mL of sample was transferred to a vial and mixed with 0.1 mL of four deuterated compounds of known concentration used as internal standards (acetic acid-d4, phenol-d6, toluene-d8, and phenanthrene-d10) for quantification. For analysis, 1 µL was injected and then analysed. The compounds were identified by comparing their spectra with those in the NIST database.

The mass of each tar compound ($m_{i,tar}$) was obtained and the mass tar fraction ($y_{tar,SG}$) in the syngas was calculated on a dry basis as follows:

$$y_{tar,SG} = \frac{\sum_i m_{i,tar}}{m_{SG}} \quad (3)$$

Tars and water content can be determined by analytical methods (as described above) or by weighing. In the mass balance detailed in section 3.1, the total mass of condensates was 12 g by weighing the impingers and 12.1 g using analytical methods. As the difference between these two methods was only 0.8%, we assume that all tar species are quantified by GC-MS.

A.3.3.d. Measurement of mass flow rates

A.3.3.d.1. Outlet mass flowrates

The outlet flowrates measured are those of the permanent gases, the condensates (tar and water) and the char.

- Permanent gases

Nitrogen mass flowrate ($\dot{m}_{N_2,air}$) from the introduced air was used as a tracer to calculate the total mass flow rate of dry syngas at the outlet of the reactor according to equation (4):

$$\dot{m}_{SG} = \frac{\dot{m}_{N_2,air}}{y_{N_2,SG}} \quad (4)$$

where $y_{N_2,SG}$, the nitrogen mass fraction in the syngas, was measured by the micro-GC analyser.

The mass flow rates of each component ($\dot{m}_{i,SG}$) in the syngas were calculated according to equation (5):

$$\dot{m}_{i,SG} = y_{i,SG} * \dot{m}_{SG} \qquad i = N_2, CO, H_2, CO_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 \tag{5}$$

- Tar and water

The water mass fraction in the syngas ($y_{water,SG}$) and tar mass fraction ($y_{tar,SG}$) were measured using the analytical methods detailed above. The mass flowrates of water ($\dot{m}_{water}$) and tar ($\dot{m}_{tar}$) in the syngas were calculated with equation (6) and (7), respectively:

$$\dot{m}_{water} = y_{water,SG} * \dot{m}_{SG} \tag{6}$$

$$\dot{m}_{tar} = y_{tar,SG} * \dot{m}_{SG} \tag{7}$$

- Char

The char mass flowrate ($\dot{m}_{char}$) was assumed to remain constant throughout the test. It was calculated from the total mass weighed in the collection boxes (reactor and cyclone) and the duration of the experiment.

A.3.3.d.2. Inlet mass flowrates

Air and biomass flowrates were measured.

- Air

Air entering the gasifier is not controlled but imposed by the engine suction. We installed an MF 5600 Series mass flowmeter on the air inlet pipe to measure the air mass flowrate ($\dot{m}_{air}$). The mass flowmeter does not disturb the gasifier operation as the pressure drop created by the device remains negligible.

- Wood chips

The wood mass flow rate ($\dot{m}_{wood\ chips}$) was systematically measured as the difference in mass between the wood in the feed hopper before and after each test. In all the experiments, the measured mass balances were less than 10%. This method is nevertheless questionable as it does not account for the accumulation of wood in the upper part of the gasifier. Moreover in this method, the measurement includes the period required to reach steady state, as well as the stop and cooling periods.

Knowing all the other flow rates at the inlet and outlet, to calculate the performances, the wood flow rates were therefore determined by difference.

A.3.3.e. Performance parameters

To analyse the performance of the system relative to electric load and moisture content of the wood chips, the following performance parameters were calculated. All following indicators refer to common performance parameters for a gasification process.

- The low heating value of the syngas (LHV_{SG}) was calculated with the lower heating values of all species in the syngas as follows:

$$LHV_{SG} = \sum_i y_i * LHV_i \tag{8}$$

where y_i is the volumetric fraction and LHV_i the lower heating value in MJ/Nm^3 of species i. Tars were also taken into consideration when calculating the LHV_{SG}. For this purpose, we assumed that eight main species were representative of the tar: primary tar (acetaldehyde, acetic acid and syringol as guaiacol compound), secondary tar (phenol) and tertiary tar (benzene, toluene, naphthalene, styrene and indene). This hypothesis is acceptable as these eight species represent more than 80%wt of the total mass of tars.

- The syngas yield (Y_{SG}) is the dry syngas yield in Nm^3 per kg of dry feedstock:

$$Y_{SG} = \frac{\dot{Q}_{SG}}{\dot{m}_{wood\ chips}} \tag{9}$$

where $\dot{Q}_{SG}$ is the syngas volumetric flow rate in Nm^3/h, on a dry basis, and $\dot{m}_{wood\ chips}$ the feedstock mass flowrate in kg/h on a dry basis.

- The equivalence ratio (ER) defined as the actual air-to-wood chips ratio relative to the stoichiometric air-to-wood chips ratio.

$$ER = \frac{(\dot{m}_{air}/\dot{m}_{wood\ chips})_{actual}}{(\dot{m}_{air}/\dot{m}_{wood\ chips})_{stoichiometric}} \tag{10}$$

From the composition of the woodchips used in the experiments, the stoichiometric ratio was calculated as 6.06 kg of air per kg of dry wood chips.

- The specific feedstock consumption (SFC) in kg of dry feedstock per kWh was determined through equation (11):

$$SFC = \frac{\dot{m}_{wood\ chips}}{P_{elec}} \tag{11}$$

where P_{elec} (kW) is the electrical average power during the period considered. Electrical power was measured with a wattmeter UMG 604.

- The cold gas efficiency (CGE) was calculated as follows:

$$CGE = Y_{SG} * \frac{LHV_{SG}}{LHV_{wood\ chips}} \tag{12}$$

- The electrical efficiency of the engine (η_{eng}) was calculated as follows:

$$\eta_{eng} = \frac{P_{elec}}{\dot{Q}_{SG} * LHV_{SG}} \tag{13}$$

- The global electrical efficiency (η_{global}) was calculated as follows:

$$\eta_{global} = \frac{P_{elec}}{\dot{m}_{wood\ chips} * LHV_{wood\ chips}} = \eta_{eng} * CGE \tag{14}$$

- The carbon conversion efficiency (CCE) was determined as follows:

$$CCE = \frac{12 * Y_{SG}}{V_{mol} * C} * (y_{CO} + y_{CO_2} + y_{CH_4} + 2 * (y_{C_2H_2} + y_{C_2H_4} + y_{C_2H_6,})) \tag{15}$$

where C is the %wt carbon in dry wood chips and y_i is the volumetric fraction of gas i in the syngas.

A.4. Results and discussion

A.4.1. Fine characterisation of the gasification genset

A fine characterisation of the gasification system was performed with a wood chip moisture rate of 10.9% and 9.7 kW electrical power during 30 min.

During this test, the average temperature was 889 °C in the combustion zone, and 627 °C at the outlet of the reduction zone. The average pressure drop in the reactor was 18.6 mbar, and -69.9 mbar between the reactor outlet and the char filter outlet (including the cyclone, the heat exchanger and the char bed filter).

Once steady state operating conditions were reached, syngas and condensates were sampled and analysed.

A.4.1.a. Product analyses

A.4.1.a.1. Char

Proximate and ultimate analysis showed that char contained more than 81%wt of carbon (on a dry basis). The ash content and volatile matter were respectively 13.7%wt and 1.4%wt, which corresponds to an LHV of 27.3 MJ/kg (on a dry basis).

A.4.1.a.2. Permanent gases

The permanent gases were analysed over a period of 30 min. Table A. 1 lists the average gas concentration, measured with the micro-GC on a dry basis. The main combustible gases H_2 and CO, with respective contents of 19.6%v and 27.1%v, were responsible for the high LHV_{SG} of 6.88 MJ/Nm^3 of dry syngas.

Table A. 1 : Average syngas composition (%v,db), LHV_{SG},water and tar content of the syngas (moisture content of the wood chips: 10.9%; electrical load: 9.7kW).

Permanent gases	Concentration (%v, db)	Standard deviation
H_2	19.6	0.60
N_2	40.4	0.65
CH_4	2.7	0.35
CO	27.1	1.04
CO_2	9.5	0.70
C_2H_4	0.6	0.07
C_2H_6	0.1	0.01
LHV_{SG} (MJ/Nm^3, db)	6.88	
Water (g/Nm^3, dry basis)	113.6	
Tars (g/Nm^3, dry basis)	10.45	

A.4.1.a.3. Tars and water

The mass water content was 113.6 g/Nm3 on a dry basis (Table A. 1). The total mass of tar was 10.45 g/Nm^3 on a dry basis. Including tars, the lowest heating value was 7.31 MJ/Nm3. The presence of tar increased the LHV_{SG} by 6.2%. In the rest of the discussion, the LHV_{SG} is considered to include tars.

Figure A. 4 shows that the main tars were tertiary compounds with mono-cyclic aromatics (65.1%) such as benzene (42.3%) and toluene (12.9%). The other tertiary compound (such as PAH) was mainly naphthalene (7.7%). The syngas contained a few primary tars mainly represented by guaiacols (1.6%), and a few secondary tars mainly represented by phenol (5.3%).

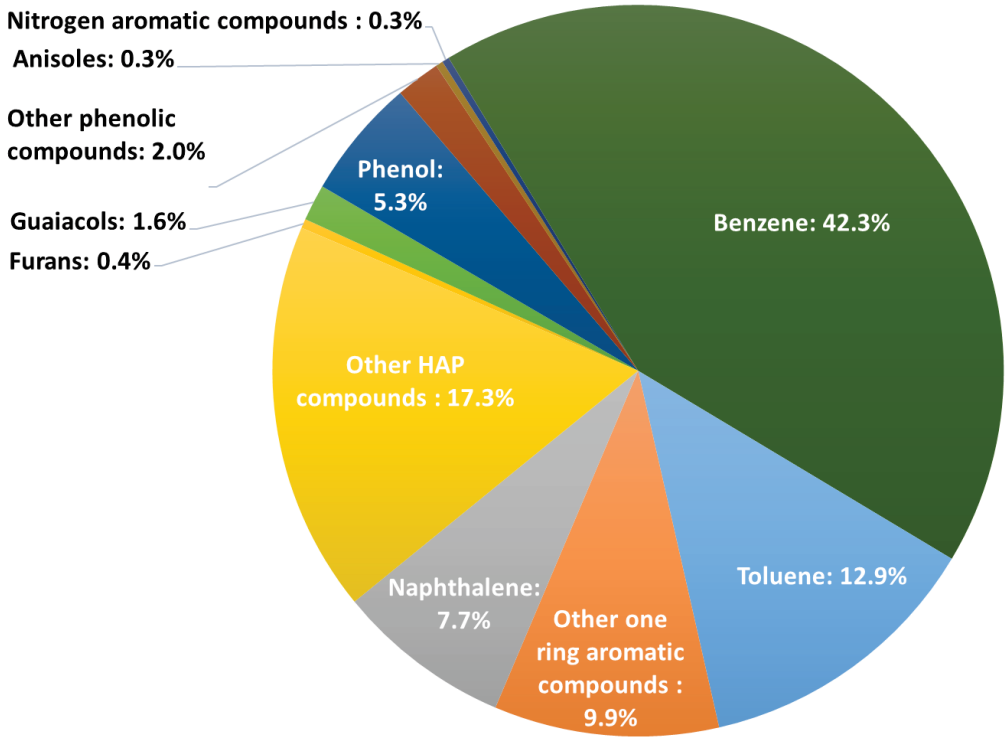

Figure A. 4 : Tar composition (%wt) of the syngas (moisture content of the wood chips: 10.9%; electrical load: 9.7kW).

A.4.1.b. Mass and energy balances

Figure A. 5 shows mass and energy balances for a moisture content of 10.9% and an electrical load of 9.7 kW.

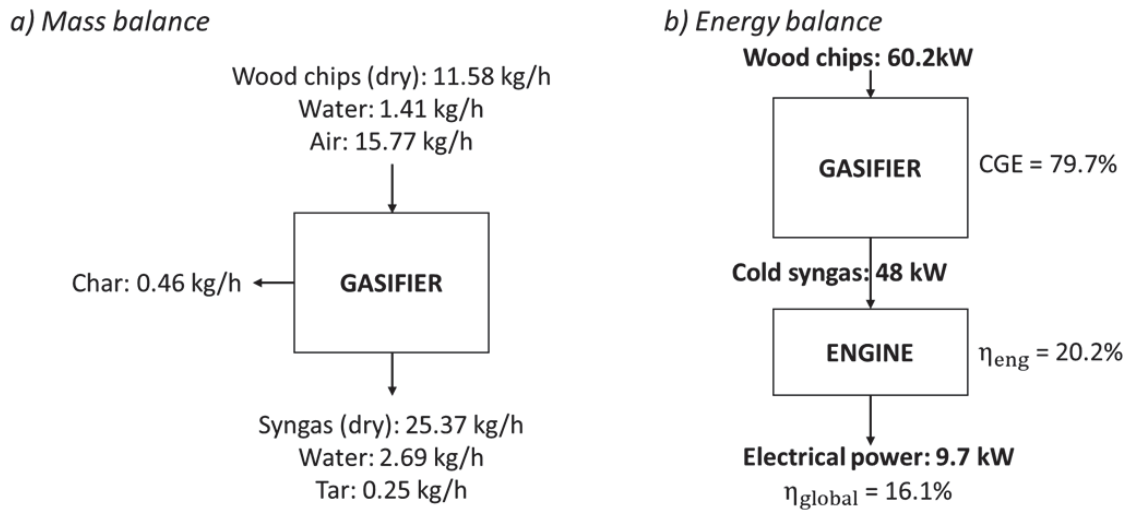

Figure A. 5 : Mass and energy balance (wood chips moisture content: 10.9%; electrical load: 9.7kW).

Regarding mass balance (Figure A. 5-a), wood chip consumption was 12.99 kg/h including 1.41

kg/h of water. The air mass flowrate was 15.77 kg/h, leading to an equivalence ratio (ER) of 0.225. The char mass flowrate was 0.46 kg/h including 0.04 kg/h of fines recovered in the cyclone. The total syngas mass flowrate (on a wet basis) was 28.40 kg/h including 25.47 kg/h of dry syngas, 2.69 kg/h of water and 0.25 kg/h of tar.

Considering the energy balance (Figure A. 5-b), the wood chip power was 60.2 kW and the cold syngas power was 48 kW (45.3 kW not including the energy in the tars). The cold gas efficiency (CGE) was 79.7% (75.1% without tar). This CGE is higher than values in the literature [16], and is explained by the low moisture content in the wood chips, and by recirculation of the exhaust gases in the double envelope around the pyrolysis zone, which made it possible to recover 2.9% of the inlet power.

The energy losses correspond to the sensible heat in the syngas, to both the sensible and chemical heat in the char that are not recovered, and also to the heat losses in the reactor. The sensible heat in the syngas was calculated considering the temperature from the outlet of the reduction zone (i.e. 627 °C), to the outlet of the filter (i.e. 55 °C). Concerning the char, we considered temperatures from 627 °C to 25 °C. Thus, the sensible heat in the syngas and the chemical heat in the char were calculated to represent respectively 10.5% and 5.5% of the wood chip power. The sensible heat in the char can be neglected (0.024%). Therefore, considering these values and the CGE, the heat losses through the reactors walls were estimated by difference at 4.3%.

In these operating conditions, considering tars in the LHV_{SG}, electrical engine efficiency (η_{eng}) was 20.2%. Some authors reported higher electrical efficiency, between 24-28% for engines operating with similar syngas [116,124]. The difference between their results and ours can be explained by the high temperature of the syngas at the engine inlet in our case. Indeed, the syngas was cooled down to 55 °C before being mixed with hot air. The syngas-air mixture was injected into the engine at a temperature of 80-85 °C. Higher temperatures reduce the volumetric filling efficiency of the engine. Moreover, in the literature [118,128] , the LHV_{SG} is underestimated as tars were not taken into account, and the engine efficiency was consequently overestimated.

In our study, the global electrical efficiency (η_{global}) 16.1% is in the same range as that (7-25%) reported by La Villeta et al. [128] for a cogeneration system with similar electrical production (< 20 kW).

In these operating conditions, the specific fuel consumption was 1.19 kg of dry wood per electrical kWh.

Next sections present the parametric study. Operating conditions and main performance data are listed Table A. 2.

A.4.2. Effect of electrical power

The influence of the electrical load was investigated by comparing three different output powers: 4.7, 10.7 and 12.8 kW. The moisture content of the wood chips was set at 17% for each test.

As the electrical load increased from 4.7 kW to 12.8 kW, the global electrical efficiency (η_{global}) increased from 10.5% to 16.6% (Figure A. 6).

In our study, η_{global} was linked to the engine electrical efficiency (η_{eng}) and to the cold gas efficiency (CGE), as follows:

$$\eta_{global} = \eta_{eng} * CGE \tag{16}$$

Figure A. 6 clearly shows that the increase in η_{global} (+58.1%) is correlated with the increase in η_{eng} from 15.1% to 21.4% (+41.7). Raman et al. [17] found a global efficiency of respectively 9% and 16.9% with the same electrical loads.

The first reason for the increase in η_{engine} is the higher filling rate of the engine with an increase in the electrical load [126,129]. The syngas mass flowrate increased from 18.4 to 31.7 kg/h (+72.4%) on a dry basis when the electrical load varied within the selected range.

The second reason for the increase in η_{eng} with an increase in the electrical load is the relative increase in the lower heating value of the syngas (LHV_{SG}), from 6.63 (at 4.7kW) to 7.28 MJ/Nm^3 (at 12.8kW), as shown in Figure A. 6.

The CGE increased from 69.5% to 77.5% when the electrical load varied within the selected range as shown in Figure 7. The CGE is dependent on the LHV_{SG} and the syngas yield (Y_{SG}). We can thus conclude from Figure 7 that the increase in the CGE (+11.5%) is due to the increase in LHV_{SG} (+9.8%) as the syngas yield (Y_{SG}) remained constant (+1.6%).

This improvement in gasification efficiency was confirmed by the increase in carbon conversion efficiency (CCE) from 59.5% to 66.7% (+12.1%), as can be seen in Figure A. 6.

We measured an increase in temperatures from 875 °C to 928 °C in the combustion zone and from 565 °C to 678 °C in the reduction zone, which favours gasification reactions (Boudouard and steam gasification) [130]. These increases may be explained by a higher inlet power and hence lower relative heat losses when increasing the electrical load. The consequence is that the concentrations of combustible gases (CO, H_2 and CH_4) increase and the concentrations of neutral gases (CO_2 and N_2) decrease with an increase in the electrical load (Figure A. 6). CO and H_2 increased by respectively, 16.2% and 1.8%. CH_4 increased by 7.4%.

For the operators, the consequence of the improved gasification performances is the significant reduction in specific fuel consumption (SFC) from 1.83 to 1.16 kg of dry feedstock per kWh (Figure A. 6).

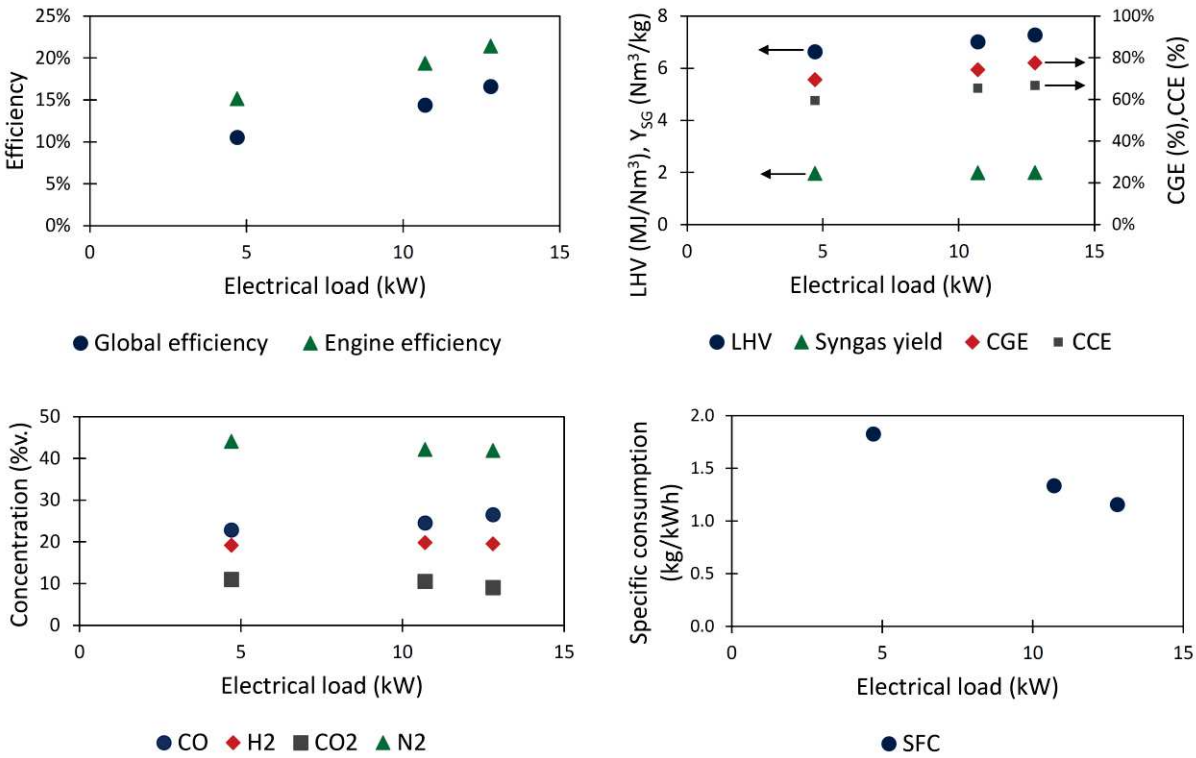

Figure A. 6 : Influence of the electrical load on electrical efficiencies, on syngas LHV, syngas yield, cold gas efficiency (CGE), and carbon conversion efficiency (CCE), permanent gases composition and specific consumption (dry basis, moisture content of wood chips: 17%).

Concerning tars, at the three loads, tar content was respectively, 12.8, 13.7 and 14.7 g/Nm³ on a dry basis. Benzene, which accounted for respectively 0.62, 4.95 and 5.27 g/Nm³ of the tar content on a dry basis, is less problematic as it does not condense at ambient temperature and is burned in the internal combustion engine. Thus, if benzene is excluded, tar content decreased from 12.2 to 9.4 g/Nm³ (-23.1%) with an increase in the electrical load. This decrease of the tar content is explained by the increase of the temperature when increasing the electrical load as explained above. The thermal cracking reactions are favoured with an increase in the temperature [131].

The variation in the electrical load also influenced the tar species, as can be seen inFigure A. 7, which shows the mass ratio of the different tar classes (primary, secondary and tertiary) related to the total tars. When the electrical load was increased from 4.7 kW to 10.7 kW, primary tars decreased from 18.6% to 2.3% and secondary tars from 12.9% to 7%. These tars are cracked / converted into tertiary tars, which increased from 68.5% to 90.8% (+32.3%). The increase of temperature enhanced the destruction of primary tars and so their aromatisation, i.e., their

transformation into tertiary compounds [131]. This trend is weaker at higher electrical load (from 10.7 to 12.8 kW). The shorter residence time of the syngas with an increase in the electrical load may attenuate the effect of the increase in temperature.

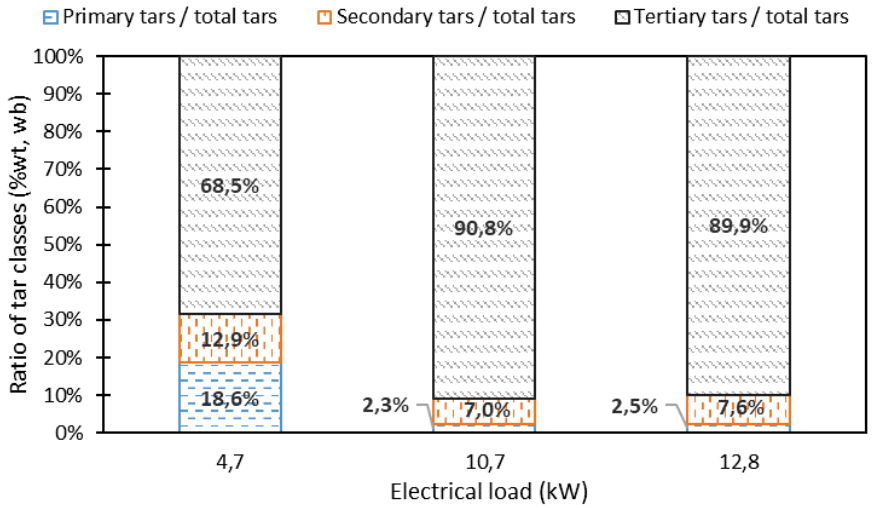

Figure A. 7 : Influence of the electrical load on the tar classes (moisture content of wood chips: 17%).

A.4.3. Effect of the moisture content of the feedstock

The influence of the moisture content of the feedstock was assessed by comparing results obtained with wood chips containing 11%, 17% and 23% of moisture. During these tests, the electrical load was set close to 10 kW.

Figure A. 8 shows the influence of the feedstock moisture content on the electrical efficiencies. When the moisture content of the wood chips increased from 11% to 23%, the global electrical efficiency (η_{global}) decreased from 16.1% to 11.8% (-26.7%).

The electrical efficiency of the engine (η_{eng}) decreased from 20.2% to 18.3% (-9.4%). We measured an increase in the syngas mass flowrate from 25.5 to 32.3 kg/h (+27%) with an increase in the moisture content of the wood chips, while at the same time, the lower heating value of the syngas (LHV_{SG}) decreased from 7.31 to 6.71 MJ/Nm³ (Figure A. 8).

As can be seen in Figure A. 8, a decrease in the cold gas efficiency (CGE) from 79.7% to 64.4% occurred with an increase in the moisture content of the wood chips. It therefore appears that the η_{global} decrease (-26.7%) is more influenced by the decrease in CGE (-19.2%) than by the decrease in η_{eng} (-9.4%). Degradation of gasification performances was also reflected in the decrease in the carbon conversion efficiency (CCE), which dropped from 76.5% to 53.1% (-30.6%)

with the increase in the moisture content of the wood chips (Figure A. 8). This decrease in the CGE (-19.2%) is due to both the decrease in the LHV_{SG} (-8.2%) and in the syngas yield (Y_{SG}) from 2.04 to 1.80 Nm^3/kg (-12%) (Figure A. 8).

The decrease in the LHV_{SG} is explained by the decrease in the CO concentration (-17%) and in CH4 content (-19%), and by the increase in the CO_2 concentration (+27%), as shown in Figure A. 8. It can also be seen that the concentration of H_2 increased slightly from 19.6% to 20.9% (+7%), certainly due to the influence of steam gasification.

Therefore, the significant increase in CO_2 shows that when a wetter feedstock is used, exothermic oxidation reactions are favoured in the reactor to supply heat for drying and heating the additional water. This explains why we did not measure a significant difference in the temperature in the oxidation zone. The average temperature is this zone at the three different moisture contents of the wood chips was respectively, 888 °C, 917 °C and 879 °C.

This trend to an increase in the concentration of CO_2 was confirmed by the increase in the equivalence ratio (ER) from 0.22 to 0.23 (+4.5%) at respectively 11% and 17% moisture content. This trend was not observed at 23% moisture content, with a lower ER of 0.20. But the increase in CO_2 content is not only due to oxidation. It may also be explained by the steam originating from the moisture contained in the wood chips acting as reactant in the water gas shift reaction [30,122,132].

One consequence of the drop in efficiency with an increase in the moisture content of the wood chips in the biomass is the increase in specific fuel consumption (SFC) from 1.2 to 1.63 kg/kWh (Figure A. 8). SFC closely resembles the range reported for downdraft gasifiers, from 1.1 to 1.68 kg/kWh [133].

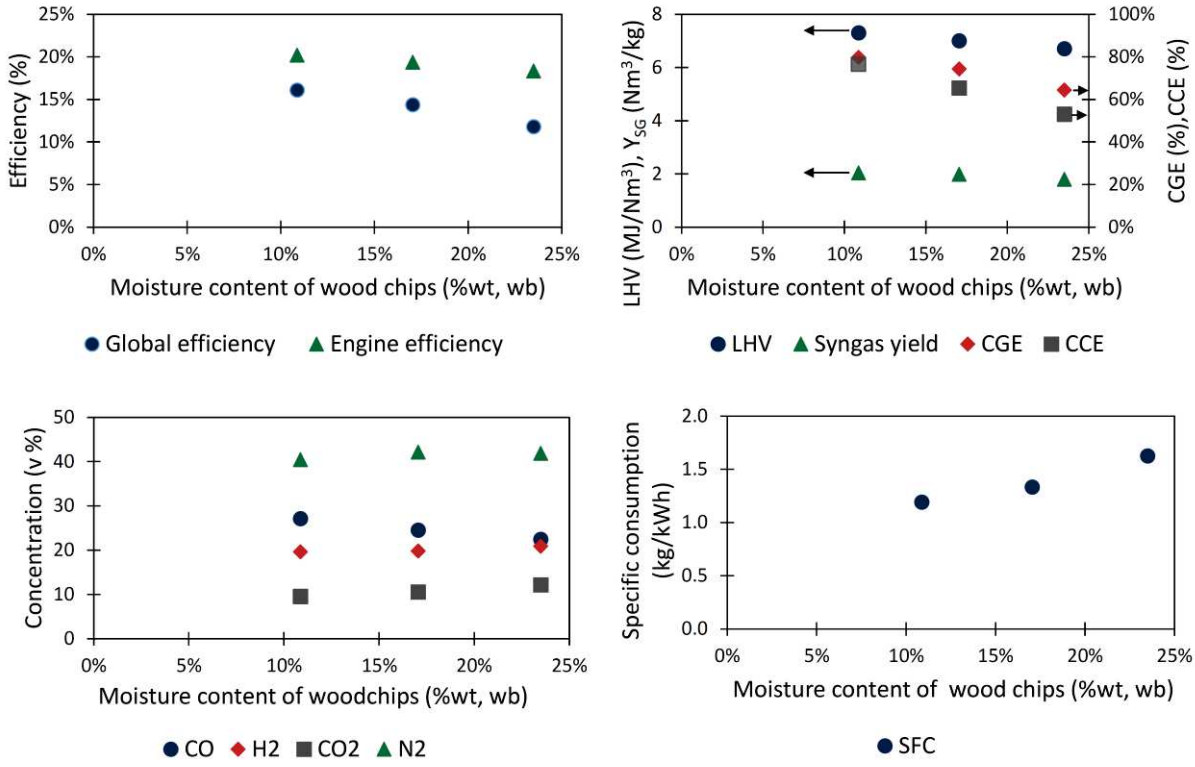

Figure A. 8 : Influence of the moisture content of the wood chips on electrical efficiencies, syngas LHV, syngas yield, cold gas efficiency (CGE), carbon conversion efficiency (CCE), permanent gases composition and specific consumption (dry basis, electrical load: 10kW).

The tar content ranged from 10.4 g/Nm³ (on a dry basis) at a moisture content of 11%, to 13.7 and 13 g/Nm³ at respectively 17% and 23% moisture content of the wood chips. Surprisingly, the moisture content of the wood chips does not appear to influence the tar content in the syngas, although some authors made the same observation [30,134].

Benzene content was respectively 4.42, 4.95 and 3.93 g/Nm³ on a dry basis corresponding to each moisture content of the wood chips. So, when benzene was not included, tar content was respectively 6.03, 8.72 and 9.11 g/Nm³ in the selected range and increased by 51% with increasing moisture content of the wood chips.

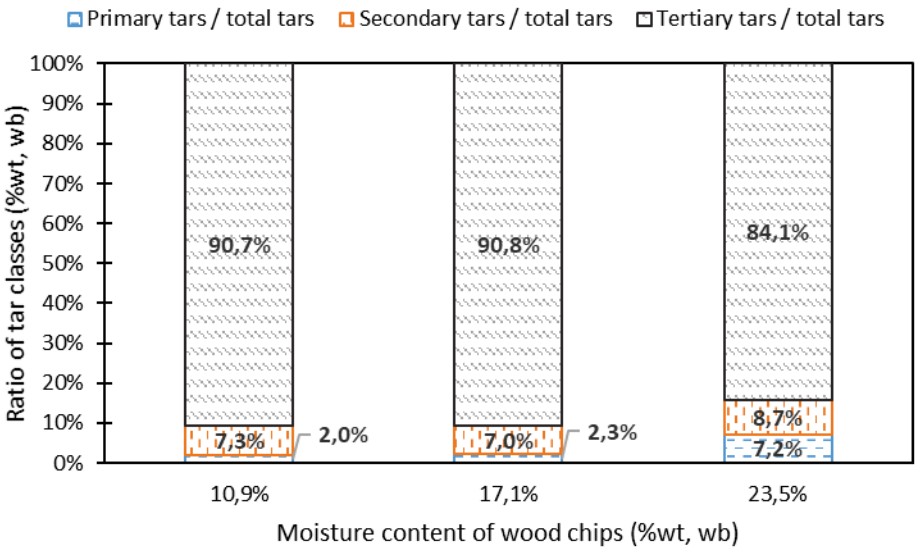

Figure A. 9 : Influence of the moisture content of the wood chips on the tar classes (electrical load: 10 kW).

Figure A. 9 shows the influence of feedstock moisture on the ratio of different tar classes (primary, secondary and tertiary). The primary and secondary tar ratios increased slightly with the increase in moisture content in the wood chips : respectively, from 2% to 7.2% for primary tars, and from 7.3% to 8.7% for secondary tars. The tertiary tar ratio decreased from 90.7% to 84.1% with the increase in moisture content in the wood chips. We observed that when the moisture content increased, fewer primary and secondary tars cracked into tertiary tars.

As reported in the literature [25,135], tar classes are affected by the shorter residence time. The concentration of oxygen-containing compounds (secondary compounds) increased and that of the three- and four-ring tars (part of tertiary compounds) decreased. In our experiment, the residence time decreased with an increase in the syngas flowrate at the outlet of the reduction zone from 94 to 143 m^3/h (+52%) with an increase in the moisture content of the wood chips.

The increase of the moisture content of the wood chips also influenced the tar dew point (including that of benzene). From 11% to 17% moisture content, the tar dew point (calculated from [104]) increased from 91 °C to 97 °C because of the increase in the total tar content. When the moisture content of the wood chip increased from 17% to 23%, despite the decrease in total tar content, more primary and secondary tars were present, so the tar dew point remained the same (96.2 °C).

Moreover, the water content in the syngas increased from 12.4% to 25.9% with an increase in the moisture content of the wood chips. Consequently, the vapour pressure exhibited by the condensates in the syngas is higher, resulting in an increase in the syngas dew point. The consequence for the operators is the bigger quantity of condensates to be managed with an

increase in the moisture content of the wood chips.

A.5. Conclusion

This paper provides new insights into the influence of the two main process parameters for final users -feedstock moisture content and electrical energy demand- on the performance of a gasification genset.

The gasification genset was characterised based on detailed mass and energy balances. With a wood chip moisture content of 10.9% and an electrical load of 9.7 kW, the following main performances were measured: global electrical efficiency (η_{global}) 16.1%, cold gas efficiency (CGE) 79.7% and electrical engine efficiency (η_{engine}) 20.2%.

When the electrical load was increased from 4.7 kW to 12.8 KW, η_{global} increased by 58.1%. The improvement in η_{global} can be explained by both the increase in η_{engine} and increase in CGE. The improved in η_{engine} was due to better filling of the engine, and to the increase in the lower heating value of the syngas LHV_{SG}. Both primary and secondary tars were reduced and cracked into tertiary components.

When the moisture content of the wood chips increased from 11% to 23%, the η_{global} decreased by 26.7% because of the decrease in the CGE and in η_{eng}. Both decreases were due to the decrease in LHV_{SG}. The primary and secondary tar content increased with an increase in the moisture content of the wood chips, because of the decrease in their conversion into tertiary tars. Leaving benzene aside, tar content increased by 51% when wood chips moisture content increased from 11% to 23%. The vapour pressure of the condensates was also affected as both the tar dew point and the water content in the syngas increased.
Such data may support researchers in the understanding and the validation of CFD models, as well as operators and manufacturers in the optimisation of their process.

A.6. Acknowledgment

This work was supported by the company NAODEN in partnership with the ANRT (National Association of Research and Technology) [grant 2018/0330]; and the CIRAD (French Agricultural Research Centre for International Development).

A.7. Supplementary materials

Table A. 2 : Operating conditions and main performance parameters of each experimental runs.

Experimental run	Wood chips moisture (%wt, wb)	Electrical power (kW)	Global Electrical efficiency	Engine electrical efficiency	Cold gas efficiency
1	10.9%	9.7	16%	21%	80%
2	23.5%	10.2	12%	20%	64%
3	19%	4.7	11%	16%	70%
4	17.1%	10.7	14%	21%	74%
5	10.5%	12.4	20%	26%	81%
6	23%	12.5	16%	25%	71%
7	16.8%	12.8	17%	23%	78%

Annexe B. Simulation numérique du profil thermique en milieu homogène

Les simulations numériques du profil de température du gaz de synthèse dans le réacteur vide (milieu homogène) sont représentées Figure B. 1. Pour une température d'injection du gaz de synthèse de 350°C, la température d'environ 700°C est atteinte après environ 50 cm dans le réacteur. Ces résultats ont confirmé le choix d'utiliser un matériau inerte pour étudier l'influence du craquage thermique, plutôt que le réacteur vide.

a) *b)*

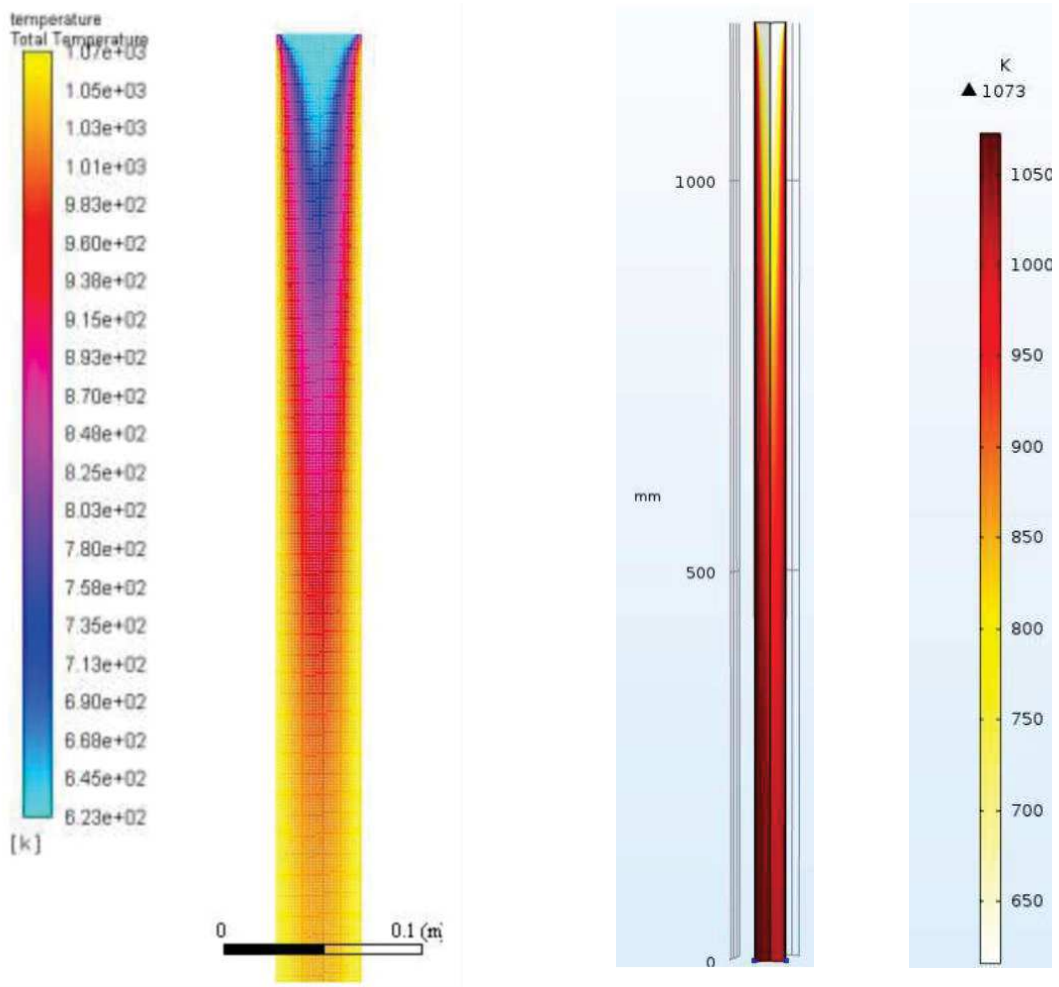

Figure B. 1 : Simulations numériques du profil de température en milieu homogène avec les logiciels a) ANSYS Fluent® et b) COMSOL Multiphysics®.

Annexe C. Répétabilité de la mesure des teneurs en eau

Tableau C. 1 : Écarts mesurés entre le débit d'eau injecté par le débitmètre Coriolis et le débit d'eau mesuré par condensation puis titrage Karl-Fischer

Teneur en eau initiale (%vol.)	Durée de l'échantillonnage (min)	Consigne du débitmètre Coriolis (g/h)	Masse d'eau récupérée par Karl-Fischer (g)	Écart (%)
11,8	35,2	14,97	8,38	-4,7
11,3	31,3	14,98	8,08	3,4
10,8	31,0	16,97	8,32	-5,1
10,7	29,6	16,99	8,40	0,4
10,7	28,8	16,98	8,25	1,2
11,3	31,6	16,99	9,09	1,7
10,7	28,5	16,97	7,94	-1,3
10,9	28,4	16,99	7,83	-2,5
10,8	26,6	16,99	7,36	-2,1

Annexe D. Comparaison des essais dans les conditions de référence (800°C ; 2s)

Cette annexe compare deux essais réalisés dans les conditions de référence pour la conversion des goudrons (800°C ; 2s).

D.1. Conditions opératoires initiales et composition du gaz de synthèse

Les conditions opératoires fixées (température et temps de séjour) sont similaires, mais une teneur plus faible en goudrons de 8,8 g/Nm^3 a été mesurée lors de l'essai 1 contre 13,1 g/Nm^3 pour l'essai 2 (Tableau D. 1).

Tableau D. 1 : Conditions opératoires de conversion et teneur en goudrons sortie gazéifieur dans les conditions de référence

Nom de l'essai	**Essai 1 GEK_14**	**Essai 2 GEK_12**
Température (°C)	808	801
Temps de séjour (s)	1,97	2,04
Teneur en goudrons initiale (mg/Nm^3, wb)	8789	13141

La composition du gaz de synthèse pour ces 2 essais est présentée Figure D. 1. Les écarts sur les gaz permanents principaux (H_2, CO, CO_2) sont inférieurs à 10% relatif (entre -6,9% et 8,3%), et de -13,9% sur la teneur en eau. A noter que nous avons observé une corrélation entre la teneur en eau et la teneur en goudrons (voir partie 5.5). L'écart est de 22,5% sur les hydrocarbures légers C_2 et de 15,4% sur le CH_4.

Cette partie va permettre de vérifier la répétabilité des taux de variation des goudrons et du gaz de synthèse pour une variabilité de moins de 10% sur les principaux gaz permanents.

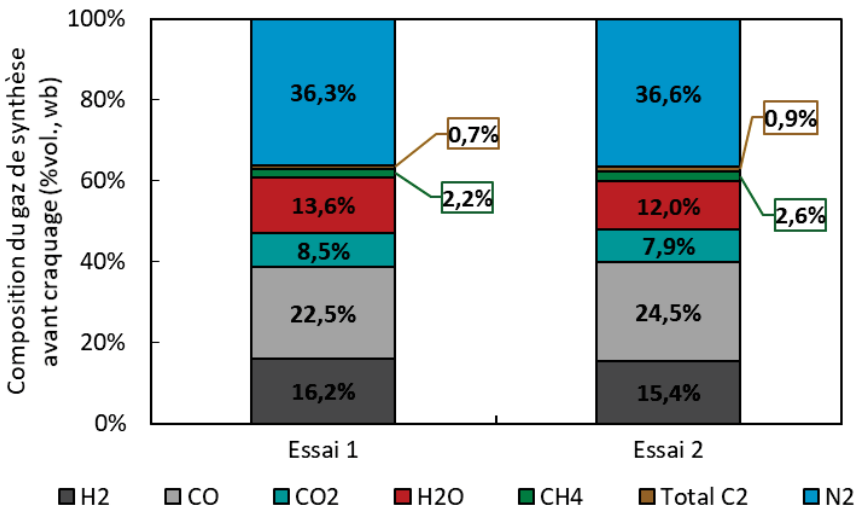

Figure D. 1 : Composition initiale du gaz de synthèse dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

La composition des goudrons en sortie du gazéifieur pour ces 2 essais est représentée Figure D. 2. De l'acétaldéhyde a été mesuré comme composé primaire uniquement lors de l'essai de répétabilité.

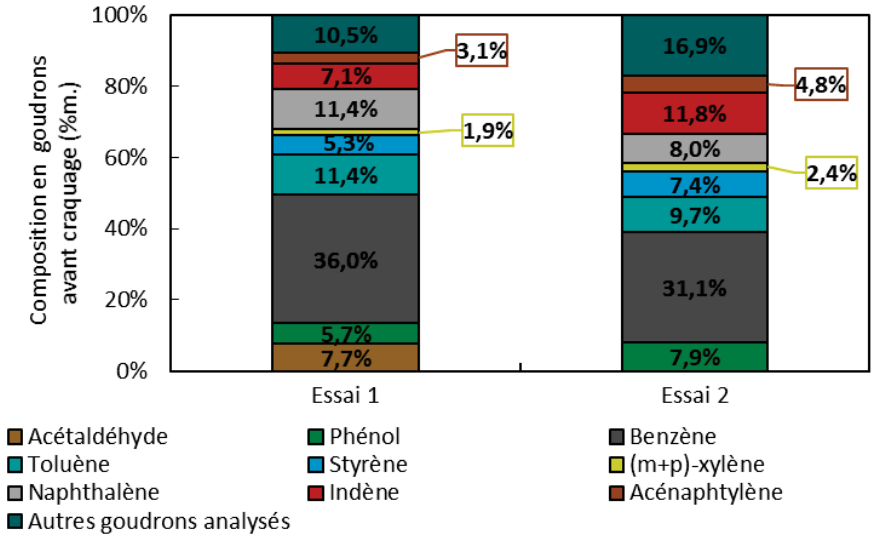

Figure D. 2 : Composition initiale des goudrons dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

D.2. Répétabilité des taux de variation

Les taux de variation pour le total des goudrons ainsi que pour les gaz principaux (H_2, CH_4, CO, CO_2, H_2O) sont représentés Figure D. 3. Le taux de variation des goudrons est répétable à 800°C et 2s à travers le lit de char avec des taux de -51% et -48%. Les tendances sont également similaires

concernant la production de H_2, CO et CO_2 ainsi que la consommation de H_2O.

Une production de 3% de CH_4 a été mesurée lors de l'essai 1 contre une consommation de 4% lors de l'essai 2. Cette différence peut être due à la différence de teneur initiale en CH_4 (-15% pour l'essai n°2). De plus, du CH_4 peut être produit en quantité plus importante par la conversion des goudrons aromatiques alkylés lors de l'essai 1. En effet, le taux de variation de ces composés (le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes et le styrène) est plus élevé lors de l'essai 1 (Figure D. 4).

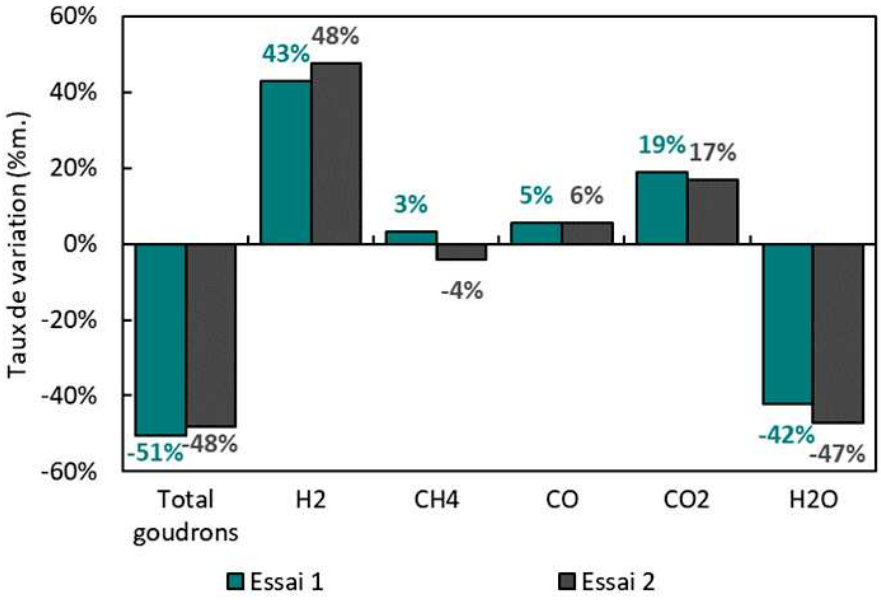

Figure D. 3 : Répétabilité des taux de variation des goudrons total et du gaz de synthèse dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Les taux de variation des composés monoaromatiques et des principaux composés HAP sont représentés respectivement Figure D. 4 et Figure D. 5. Les tendances sont similaires avec la consommation de l'ensemble de ces composés dans les conditions de références, même si les écarts sont importants pour le benzène, toluène et naphtalène.

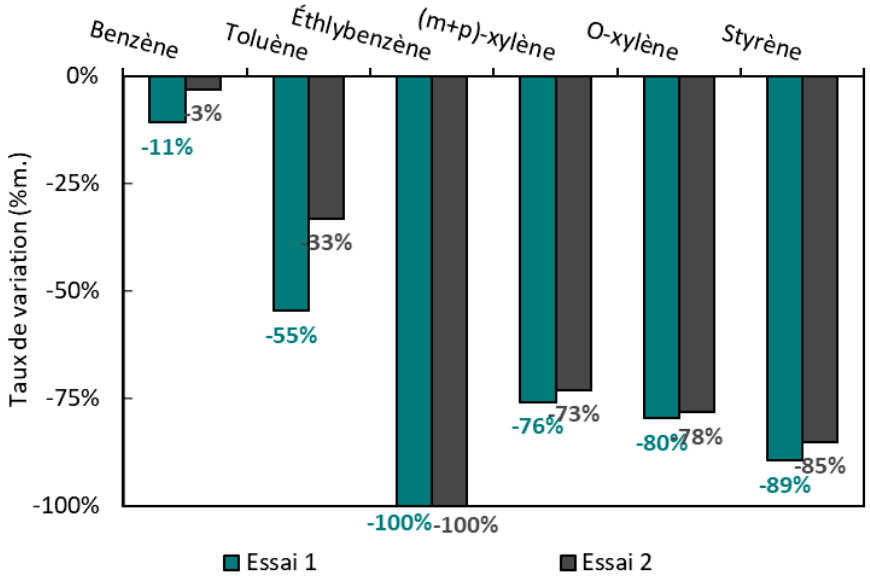

Figure D. 4 : Répétabilité des taux de variation des composés monoaromatiques dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

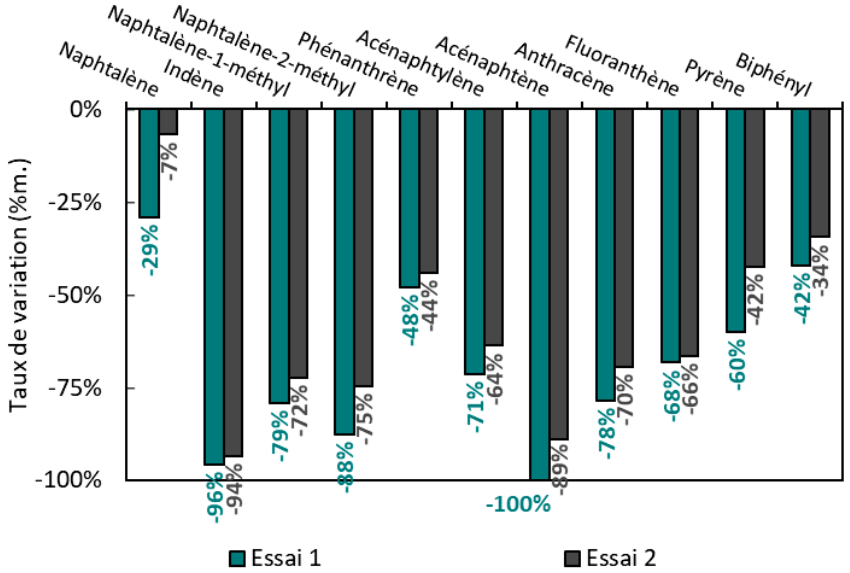

Figure D. 5 : Répétabilité des taux de variation des composés HAP dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s)

Annexe E. Influence du temps de séjour

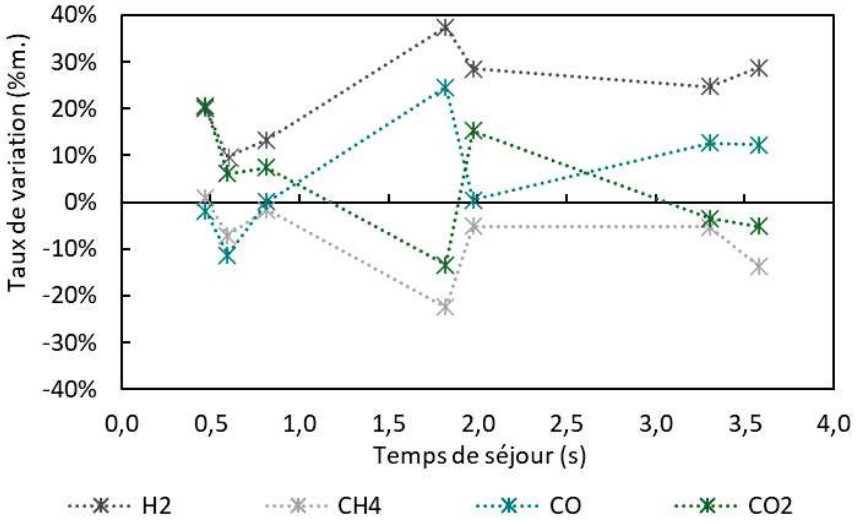

Figure E. 1 : Influence du temps de séjour sur les taux de variation (gaz réel ; lit de charbon ; 2s)

Références bibliographiques

[1] Climate Change 2021 : The Physical Science Basis. Summary for Policymakers. 2021.

[2] Stratégie française pour l'énergie et le climat. Programmation pluriannuelle de l'énergie. Ministère de la transition écologique et solidaire; 2019.

[3] Synthèse et analyse du dernier rapport du GIEC n.d. https://bonpote.com/synthese-et-analyse-du-nouveau-rapport-du-giec/ (accessed September 13, 2021).

[4] Actualisation du scénario énergie-climat "ADEME 2035-2050." ADEME; 2017.

[5] Claude V, Courson C, Köhler M, Lambert SD. Overview and Essentials of Biomass Gasification Technologies and Their Catalytic Cleaning Methods. Energy Fuels 2016;30:8791–814. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01642.

[6] La France indépendante en gaz en 2050 : un mix de gaz 100% renouvelable en 2050 ? ADEME; 2018.

[7] Article L221-2 n.d. https://www.legifrance.gouv.fr/codes/article_lc/LEGIARTI000043213358 (accessed September 8, 2021).

[8] Stratégie Nationale de Mobilisation de la Biomasse. Ministère de la transition écologique et solidaire; 2018.

[9] Pham X-H. Oxidative pyrolysis of biomass pellets in a fixed bed. Université de Perpignan Via Domitia, 2018.

[10] Nitsch X. Craquage et reformage des goudrons de gazéification de biomasse en phases homogène et hétérogène. Université de Perpignan Via Domitia, 2012.

[11] Zhang L, Xu C (Charles), Champagne P. Overview of recent advances in thermo-chemical conversion of biomass. Energy Convers Manag 2010;51:969–82. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2009.11.038.

[12] Ricoul F. Association d'un procédé de gazéification avec une pile à combustible haute température (SOFC) pour la production d'électricité. Université de Nantes, 2016.

[13] Van De Steene L. De la description fine de la gazéification en lit fixe à l'optimisation des procédés étagés. Université de Perpignan Via Domitia, 2014.

[14] Vonk G. Caractérisation de la gazéification de Combustibles Solides de Récupération (CSR) en vue d'optimiser leur utilisation dans une unité de cogénération par gazogène. Université de Rennes 1, 2018.

[15] Reed TB. Survey of Biomass Gasification, Volume II: Principles of Gasification. Solar Energy Research Institute; 1979.

[16] Arena U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. Waste Manag 2012;32:625–39. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025.

[17] Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almazán del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. Biomass Bioenergy 2018;108:345–70. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002.

[18] Couto N, Rouboa A, Silva V, Monteiro E, Bouziane K. Influence of the Biomass Gasification Processes on the Final Composition of Syngas. Energy Procedia 2013;36:596–606. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.07.068.

[19] Kalisz S, Pronobis M, Baxter D. Co-firing of biomass waste-derived syngas in coal power boiler. Energy 2008;33:1770–8. https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.001.

[20] Molino A, Chianese S, Musmarra D. Biomass gasification technology: The state of the art overview. J Energy Chem 2016;25:10–25. https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005.

[21] Radenahmad N, Azad AT, Saghir M, Taweekun J, Bakar MSA, Reza MS, et al. A review on biomass derived syngas for SOFC based combined heat and power application. Renew Sustain Energy Rev 2020;119:109560. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109560.

[22] https://www.total.com/fr/expertise-energies/projets/bioenergies/biotfuel-convertir-residus-vegetaux-carburant n.d.

[23] Ren J, Liu Y-L, Zhao X-Y, Cao J-P. Methanation of syngas from biomass gasification: An overview. Int J Hydrog Energy 2020;45:4223–43. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.023.

[24] https://www.projetgaya.com/ n.d.

[25] Sansaniwal SK, Pal K, Rosen MA, Tyagi SK. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. Renew Sustain Energy Rev 2017;72:363–84. https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038.

[26] Siedlecki M, De Jong W, Verkooijen AHM. Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels—A Review. Energies 2011;4:389–434. https://doi.org/10.3390/en4030389.

[27] Maniatis K, Beenackers AACM. Tar Protocols. IEA bioenergy gasification tasks. Biomass Bioenergy 2000;18:1–4.

[28] Milne TA, Evans RJ, Abatzaglou N. Biomass Gasifier "'Tars'": Their Nature, Formation, and Conversion. 1998. https://doi.org/10.2172/3726.

[29] Elliott D. Relation of Reaction-Time Temperature to the Chemical-Properties of Pyrolysis Oils. Abstr Pap Am Chem Soc 1987;193:23-CELL.

[30] Kiel JHA. Primary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifiers. 2004.

[31] Boerrigter H. “OLGA” TAR REMOVAL TECHNOLOGY. 2005.

[32] Parikh PP, Paul A, Bhave AG, Uma R. Tar in Producer Gas. Why and How Much? Energy Biomass Wastes 1987:1633–7.

[33] Coll R, Salvadó J, Farriol X, Montané D. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation. Fuel Process Technol 2001;74:19–31. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00214-4.

[34] Devi L, Ptasinski KJ. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasiÿcation processes. Biomass Bioenergy 2003:16.

[35] de Sales CAVB, Maya DMY, Lora EES, Jaén RL, Reyes AMM, González AM, et al. Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. Energy Convers Manag 2017;145:314–23. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101.

[36] Wang Y, Kinoshita CM. Kinetic model of biomass gasification. Sol Energy 1993;51:19–25. https://doi.org/10.1016/0038-092X(93)90037-O.

[37] Narváez I, Orío A, Aznar MP, Corella J. Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. Ind Eng Chem Res 1996;35:2110–20. https://doi.org/10.1021/ie9507540.

[38] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Review of Catalysts for Tar Elimination in Biomass Gasification Processes. Ind Eng Chem Res 2004;43:6911–9. https://doi.org/10.1021/ie0498403.

[39] Galindo AL, Lora ES, Andrade RV, Giraldo SY, Jaén RL, Cobas VM. Biomass gasification in a downdraft gasifier with a two-stage air supply: Effect of operating conditions on gas quality. Biomass Bioenergy 2014;61:236–44. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.12.017.

[40] Striūgas N, Zakarauskas K, Džiugys A, Navakas R, Paulauskas R. An evaluation of performance of automatically operated multi-fuel downdraft gasifier for energy production. Appl Therm Eng 2014;73:1151–9. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2014.09.007.

[41] Anis S, Zainal ZA. Tar reduction in biomass producer gas via mechanical, catalytic and thermal methods: A review. Renew Sustain Energy Rev 2011;15:2355–77. https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.018.

[42] Zwart RWR. Gas cleaning downstream biomass gasification. 2009.

[43] Hervy M. Valorisation de chars issus de pyrogazéification de biomasse pour la purification de syngas: lien entre propriétés physico-chimiques, procédé de fonctionnalisation et efficacité du

traitement. Université de Toulouse / Mines d'Albi, 2017.
[44] Shen Y, Wang J, Ge X, Chen M. By-products recycling for syngas cleanup in biomass pyrolysis – An overview. Renew Sustain Energy Rev 2016;59:1246–68. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.01.077.
[45] Jess A. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. Fuel 1996;75:1441–8. https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00136-6.
[46] Nozahic F. Production de gaz de synthèse par interactions à haute température du gaz, des goudrons et du résidu carboné issus de la pyrolyse de biomasses. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
[47] Milhé M. Pyrolyse de plaquettes forestières en lit fixe continu. Université de Perpignan Via Domitia, 2013.
[48] Wu W, Luo Y, Chen Y, Su Y, Zhang Y, Zhao S, et al. Experimental Investigation of Tar Conversion under Inert and Partial Oxidation Conditions in a Continuous Reactor. Energy Fuels 2011;25:2721–9. https://doi.org/10.1021/ef200297s.
[49] Burhenne L, Aicher T. Benzene removal over a fixed bed of wood char: The effect of pyrolysis temperature and activation with CO2 on the char reactivity. Fuel Process Technol 2014;127:140–8. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.05.034.
[50] Houben M, Delange H, Vansteenhoven A. Tar reduction through partial combustion of fuel gas. Fuel 2005;84:817–24. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2004.12.013.
[51] Abu El-Rub Z. Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems. Université de Twente, 2008.
[52] Abu El-Rub ZYK. Biomass char as an in-situ catalyst for tar removal in gasification systems. 2008.
[53] Hervy M, Weiss-Hortala E, Pham Minh D, Dib H, Villot A, Gérente C, et al. Reactivity and deactivation mechanisms of pyrolysis chars from bio-waste during catalytic cracking of tar. Appl Energy 2019;237:487–99. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.01.021.
[54] Park J, Lee Y, Ryu C. Reduction of primary tar vapor from biomass by hot char particles in fixed bed gasification. Biomass Bioenergy 2016;90:114–21. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2016.04.001.
[55] Phuphuakrat T, Namioka T, Yoshikawa K. Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption. Appl Energy 2010;87:2203–11. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.12.002.
[56] Ahrenfeldt J, Egsgaard H, Stelte W, Thomsen T, Henriksen UB. The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in TwoStage biomass gasification. Fuel 2013;112:662–

80. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.048.
[57] Rabou LPLM, Zwart RWR, Vreugdenhil BJ, Bos L. Tar in Biomass Producer Gas, the Energy research Centre of The Netherlands (ECN) Experience: An Enduring Challenge. Energy Fuels 2009;23:6189–98. https://doi.org/10.1021/ef9007032.
[58] Palla Assima G, Paquet A, Lavoie J-M. Utilisation of MSW-Derived Char for Catalytic Reforming of Tars and Light Hydrocarbons in the Primary Syngas Produced During Wood Chips and MSW-RDF Air Gasification 2017.
[59] Fuentes-Cano D, von Berg L, Diéguez-Alonso A, Scharler R, Gómez-Barea A, Anca-Couce A. Tar conversion of biomass syngas in a downstream char bed. Fuel Process Technol 2020;199:106271. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106271.
[60] Ravenni G, Sárossy Z, Sanna S, Ahrenfeldt J, Henriksen UB. Residual gasification char applied to tar reforming in a pilot-scale gasifier: Performance and evolution of char properties for perspective cascade uses. Fuel Process Technol 2020;210:106546. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106546.
[61] Ravenni G, Sárossy Z, Ahrenfeldt J, Henriksen UB. Activity of chars and activated carbons for removal and decomposition of tar model compounds – A review. Renew Sustain Energy Rev 2018;94:1044–56. https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.001.
[62] Zeng X, Wang F, Han Z, Han J, Zhang J, Wu R, et al. Assessment of char property on tar catalytic reforming in a fluidized bed reactor for adopting a two-stage gasification process. Appl Energy 2019;248:115–25. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.04.122.
[63] Buentello-Montoya DA, Zhang X, Li J. The use of gasification solid products as catalysts for tar reforming. Renew Sustain Energy Rev 2019;107:399–412. https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.03.021.
[64] Feng D, Zhao Y, Zhang Y, Sun S. Effects of H2O and CO2 on the homogeneous conversion and heterogeneous reforming of biomass tar over biochar. Int J Hydrog Energy 2017;42:13070–84. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.018.
[65] Zeng X, Ueki Y, Yoshiie R, Naruse I, Wang F, Han Z, et al. Recent progress in tar removal by char and the applications: A comprehensive analysis. Carbon Resour Convers 2020;3:1–18. https://doi.org/10.1016/j.crcon.2019.12.001.
[66] Font Palma C. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. Appl Energy 2013;111:129–41. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082.
[67] Fuentes-Cano D, Gómez-Barea A, Nilsson S, Ollero P. Decomposition kinetics of model tar compounds over chars with different internal structure to model hot tar removal in biomass gasification. Chem Eng J 2013;228:1223–33. https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.03.130.

[68] Song Y, Zhao Y, Hu X, Zhang L, Sun S, Li C-Z. Destruction of tar during volatile-char interactions at low temperature. Fuel Process Technol 2018;171:215–22. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.11.023.

[69] Hosokai S, Kumabe K, Ohshita M, Norinaga K, Li C, Hayashi J. Mechanism of decomposition of aromatics over charcoal and necessary condition for maintaining its activity. Fuel 2008;87:2914–22. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.04.019.

[70] Hervy M, Villot A, Gérente C, Pham Minh D, Weiss-Hortala E, Nzihou A, et al. Catalytic cracking of ethylbenzene as tar surrogate using pyrolysis chars from wastes. Biomass Bioenergy 2018;117:86–95. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2018.07.020.

[71] Egsgaard H, Ahrenfeldt J, Ambus P, Schaumburg K, Henriksen UB. Gas cleaning with hot char beds studied by stable isotopes. J Anal Appl Pyrolysis 2014;107:174–82. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.02.019.

[72] Xu C (Charles), Donald J, Byambajav E, Ohtsuka Y. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH3 from biomass gasification. Fuel 2010;89:1784–95. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.02.014.

[73] Nestler F, Burhenne L, Amtenbrink MJ, Aicher T. Catalytic decomposition of biomass tars: The impact of wood char surface characteristics on the catalytic performance for naphthalene removal. Fuel Process Technol 2016;145:31–41. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.01.020.

[74] Feng D, Zhao Y, Zhang Y, Sun S, Meng S, Guo Y, et al. Effects of K and Ca on reforming of model tar compounds with pyrolysis biochars under H2O or CO2. Chem Eng J 2016;306:422–32. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.065.

[75] Feng D, Zhao Y, Zhang Y, Zhang Z, Sun S. Roles and fates of K and Ca species on biochar structure during in-situ tar H2O reforming over nascent biochar. Int J Hydrog Energy 2017;42:21686–96. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.07.096.

[76] Hervy M, Berhanu S, Weiss-Hortala E, Chesnaud A, Gérente C, Villot A, et al. Multi-scale characterisation of chars mineral species for tar cracking. Fuel 2017;189:88–97. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.10.089.

[77] Huang Q, Lu P, Hu B, Chi Y, Yan J. Cracking of Model Tar Species from the Gasification of Municipal Solid Waste Using Commercial and Waste-Derived Catalysts. Energy Fuels 2016;30:5740–8. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00711.

[78] Klinghoffer NB, Castaldi MJ, Nzihou A. Catalyst Properties and Catalytic Performance of Char from Biomass Gasification. Ind Eng Chem Res 2012;51:13113–22. https://doi.org/10.1021/ie3014082.

[79] Abu El-Rub Z, Bramer EA, Brem G. Experimental comparison of biomass chars with other

catalysts for tar reduction. Fuel 2008;87:2243–52. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.004.
[80] Gilbert P, Ryu C, Sharifi V, Swithenbank J. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed. Bioresour Technol 2009;100:6045–51. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.041.
[81] Dufour A, Celzard A, Fierro V, Martin E, Broust F, Zoulalian A. Catalytic decomposition of methane over a wood char concurrently activated by a pyrolysis gas. Appl Catal Gen 2008;346:164–73. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.023.
[82] Liu W-J, Zeng F-X, Jiang H, Zhang X-S. Preparation of high adsorption capacity bio-chars from waste biomass. Bioresour Technol 2011;102:8247–52. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.06.014.
[83] Di Gregorio F, Parrillo F, Salzano E, Cammarota F, Arena U. Removal of naphthalene by activated carbons from hot gas. Chem Eng J 2016;291:244–53. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.081.
[84] Bhandari PN, Kumar A, Bellmer DD, Huhnke RL. Synthesis and evaluation of biochar-derived catalysts for removal of toluene (model tar) from biomass-generated producer gas. Renew Energy 2014;66:346–53. https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.12.017.
[85] Mani S, Kastner JR, Juneja A. Catalytic decomposition of toluene using a biomass derived catalyst. Fuel Process Technol 2013;114:118–25. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.015.
[86] Korus A, Samson A, Szlęk A, Katelbach-Woźniak A, Sładek S. Pyrolytic toluene conversion to benzene and coke over activated carbon in a fixed-bed reactor. Fuel 2017;207:283–92. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.06.088.
[87] Lu P, Qian X, Huang Q, Chi Y, Yan J. Catalytic Cracking of Toluene as a Tar Model Compound Using Sewage-Sludge-Derived Char. Energy Fuels 2016;30:8327–34. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b01832.
[88] Morgalla M, Lin L, Strand M. Benzene Conversion in a Packed Bed Loaded with Biomass Char Particles. Energy Fuels 2018;32:554–60. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03236.
[89] Wang F-J, Zhang S, Chen Z-D, Liu C, Wang Y-G. Tar reforming using char as catalyst during pyrolysis and gasification of Shengli brown coal. J Anal Appl Pyrolysis 2014;105:269–75. https://doi.org/10.1016/j.jaap.2013.11.013.
[90] Di Gregorio F, Parrillo F, Salzano E, Cammarota F, Arena U. Removal of naphthalene by activated carbons from hot gas. Chem Eng J 2016;291:244–53. https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.01.081.
[91] Zhang Y, Luo Y, Wu W, Zhao S, Long Y. Heterogeneous Cracking Reaction of Tar over Biomass Char, Using Naphthalene as Model Biomass Tar. Energy Fuels 2014;28:3129–37.

https://doi.org/10.1021/ef4024349.
[92] Ravenni G, Elhami OH, Ahrenfeldt J, Henriksen UB, Neubauer Y. Adsorption and decomposition of tar model compounds over the surface of gasification char and active carbon within the temperature range 250–800 °C. Appl Energy 2019;241:139–51. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.03.032.
[93] Buentello-Montoya D, Zhang X, Marques S, Geron M. Investigation of competitive tar reforming using activated char as catalyst. Energy Procedia 2019;158:828–35. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2019.01.216.
[94] Assima GP, Marie-Rose S, Lavoie J-M. Role of fixed carbon and metal oxides in char during the catalytic conversion of tar from RDF gasification. Fuel 2018;218:406–16. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.12.039.
[95] Zhang S, Asadullah M, Dong L, Tay H-L, Li C-Z. An advanced biomass gasification technology with integrated catalytic hot gas cleaning. Part II: Tar reforming using char as a catalyst or as a catalyst support. Fuel 2013;112:646–53. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.015.
[96] Levenspiel O. Chemical reaction engineering. 3. ed. Hoboken, NJ: Wiley; 1999.
[97] HEMATI M. Contacteurs fluide-solide : caractérisation, lits fixes, lits fluidisés 2016.
[98] Huchon V, Pinta F, Commandré J-M, Van De Steene L. How electrical engine power load and feedstock moisture content affect the performance of a fixed bed gasification genset. Energy 2020;197:117144. https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117144.
[99] Dufourny A. Identification et optimisation des paramètres influant sur la qualité du charbon de bois utilisé comme agent réducteur pour la production de silicium métallurgique. Université de Montpellier, 2018.
[100] Bt C. Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases - Technical Report n.d.:44.
[101] Bt C, Neeft JPA. Technical background document n.d.:14.
[102] Baud G, Salvador S, Debenest G, Thovert J-F. New Granular Model Medium To Investigate Smoldering Fronts Propagation—Experiments. Energy Fuels 2015;29:6780–92. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b01325.
[103] Pedley JB, Naylor RD, Kirby SP. Thermochemical Data of Organic Compounds. Dordrecht: Springer Netherlands; 1986. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4099-4.
[104] Thersites: Complete model n.d. http://www.thersites.nl/completemodel.aspx (accessed October 2, 2019).
[105] Hiblot H. Etude cinétique du reformage thermique des produits issus de la gazéification de la biomasse. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2010.

[106] Gao J, Wang Y, Ping Y, Hu D, Xu G, Gu F, et al. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. RSC Adv 2012;2:2358. https://doi.org/10.1039/c2ra00632d.

[107] Wang S, Lu GQ (Max), Millar GJ. Carbon Dioxide Reforming of Methane To Produce Synthesis Gas over Metal-Supported Catalysts: State of the Art. Energy Fuels 1996;10:896–904. https://doi.org/10.1021/ef950227t.

[108] Mermoud F. Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu. Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.

[109] Tagutchou JP. Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu. Université de Perpignan Via Domitia, 2008.

[110] Dufour A. Optimisation de la production d'hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de la biomasse. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.

[111] Chen Y-H, Schmid M, Kertthong T, Scheffknecht G. Reforming of toluene as a tar model compound over straw char containing fly ash. Biomass Bioenergy 2020;141:105657. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105657.

[112] Wang H, Frenklach M. Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals. J Phys Chem 1994;98:11465–89. https://doi.org/10.1021/j100095a033.

[113] Bridgwater AV. The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Fuel 1995:631–53.

[114] Estrada CA, Melgar A, Pérez JF. Performance prediction of a decentralized power plant (120 kWe) using a multi-particle model of a downdraft biomass gasification process. Energy Convers Manag 2019;181:258–71. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.002.

[115] Zainal ZA, Rifau A, Quadir GA, Seetharamu KN. Experimental investigation of a downdraft biomass gasifier. Biomass Bioenergy 2002:283–9.

[116] Frigo S, Gabbrielli R, Gallo MG, Sansone F, Seggiani M. Experimental and numerical approach to improve the performance of a small CHP wood gasification plant. Proc 26th Eur Biomass Conf Exhib Cph Den 2018:679–84.

[117] Upadhyay DS, Makwana HV, Patel RN. Performance evaluation of 10 kWe pilot scale downdraft gasifier with different feedstock. J Energy Inst 2018:1–10. https://doi.org/10.1016/j.joei.2018.07.013.

[118] Elsner W, Wysocki M, Niegodajew P, Borecki R. Experimental and economic study of small-scale CHP installation equipped with downdraft gasifier and internal combustion engine. Appl

Energy 2017;202:213–27. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.148.
[119] Sheth PN, Babu BV. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier. Bioresour Technol 2009;100:3127–33. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.01.024.
[120] Kirsanovs V, Žandeckis A, Blumberga D, Veidenbergs I. The influence of process temperature, equivalence ratio and fuel moisture content on gasification process: A review 2014:16.
[121] Kirsanovs V, Blumberga D, Veidenbergs I, Rochas C, Vigants E, Vigants G. Experimental investigation of downdraft gasifier at various conditions. Energy Procedia 2017;128:332–8. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.08.321.
[122] Diyoke C, Gao N, Aneke M, Wang M, Wu C. Modelling of down-draft gasification of biomass – An integrated pyrolysis, combustion and reduction process. Appl Therm Eng 2018;142:444–56. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2018.06.079.
[123] Altafini CR, Wander PR, Barreto RM. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. Energy Convers Manag 2003;44:2763–77. https://doi.org/10.1016/S0196-8904(03)00025-6.
[124] Indrawan N, Thapa S, Bhoi PR, Huhnke RL, Kumar A. Engine power generation and emission performance of syngas generated from low-density biomass. Energy Convers Manag 2017;148:593–603. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.05.066.
[125] Son Y-I, Yoon SJ, Kim YK, Lee J-G. Gasification and power generation characteristics of woody biomass utilizing a downdraft gasifier. Biomass Bioenergy 2011;35:4215–20. https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.07.008.
[126] Chaves LI, da Silva MJ, de Souza SNM, Secco D, Rosa HA, Nogueira CEC, et al. Small-scale power generation analysis: Downdraft gasifier coupled to engine generator set. Renew Sustain Energy Rev 2016;58:491–8. https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.033.
[127] Boerrigter - "OLGA" TAR REMOVAL TECHNOLOGY.pdf. n.d.
[128] La Villetta M, Costa M, Cirillo D, Massarotti N, Vanoli L. Performance analysis of a biomass powered micro-cogeneration system based on gasification and syngas conversion in a reciprocating engine. Energy Convers Manag 2018;175:33–48. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.08.017.
[129] Raman P, Ram NK. Performance analysis of an internal combustion engine operated on producer gas, in comparison with the performance of the natural gas and diesel engines. Energy 2013;63:317–33. https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.10.033.
[130] González JF, Román S, Bragado D, Calderón M. Investigation on the reactions influencing

biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. Fuel Process Technol 2008;89:764–72. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.01.011.

[131] Hernández JJ, Ballesteros R, Aranda G. Characterisation of tars from biomass gasification: Effect of the operating conditions. Energy 2013;50:333–42. https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.12.005.

[132] Kaewluan S, Pipatmanomai S. Gasification of high moisture rubber woodchip with rubber waste in a bubbling fluidized bed. Fuel Process Technol 2011;92:671–7. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.11.026.

[133] Karagiannidis A, editor. Waste to energy: opportunities and challenges for developing and transition economies. London ; New York: Springer; 2012.

[134] Kramreiter R, Url M, Kotik J, Hofbauer H. Experimental investigation of a 125 kW twin-fire fixed bed gasification pilot plant and comparison to the results of a 2 MW combined heat and power plant (CHP). Fuel Process Technol 2008;89:90–102. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2007.08.001.

[135] Kinoshita CM, Wang Y, Zhou J. Tar formation under different biomass gasification conditions. J Anal Appl Pyrolysis 1994:169–81.

Liste des figures

Figure 1-1 : Relation entre les émissions cumulées en CO_2 et l'augmentation de la température globale ([1] et traduit d'après [3]) 15
Figure 1-2 : Disponibilité en ressources primaires renouvelables et production potentielle de gaz injectable [6] 18
Figure 1-3 : Plaquettes forestières (a), pailles de céréales (b), déchets verts urbains (c), boues de STEP (d) ... 20
Figure 1-4 : Filières de valorisations énergétiques selon les types de biomasses (d'après [12]) 23
Figure 1-5 : Schéma global simplifié des différentes réactions mises en jeu dans un procédé de gazéification [13] 25
Figure 1-6 : Énergie chimique et sensible du gaz de synthèse selon l'Equivalence Ratio lors de la gazéification de bois sec à 1 atm [15] 26
Figure 1-7 : Les principales technologies de réacteur de gazéification (schéma d'après [5]) 29
Figure 1-8 : Puissance et capacité des différentes technologies de gazéification [12] 30
Figure 1-9 : Répartition des quatre classes de goudrons selon la température de pyrolyse pour un temps de séjour du gaz de 0,3s [28] 37
Figure 1-10 : Température de condensation des classes de goudrons selon leur concentration [31] 38
Figure 1-11 : Composition moyenne des goudrons en gazéification d'après [33] 39
Figure 1-12 : Influence de la température sur certains paramètres de gazéification, dont la teneur en goudrons (d'après [34]) 41
Figure 1-13 : Photographie d'une centrale de cogénération IMPERIUM 47
Figure 1-14 : Paramètres principaux à considérer lors du craquage catalytique sur lit de charbon (d'après [44]) 48
Figure 2-1 : Schéma simplifié du reformage thermique d'aromatiques en présence d'hydrogène et de vapeur d'eau [45,46] 50
Figure 2-2 : Formation de naphtalène à partir de phénol [46] 51
Figure 2-3 : Formation de phénanthrène à partir d'indène et de cyclopentadiène [46] 51
Figure 2-4 : Influence du ratio S/B et ER sur la conversion globale des goudrons de pyrolyse à 800°C [55] 54
Figure 2-5 : Influence du ratio S/B et ER sur les concentration des goudrons à 800°C [55] 55
Figure 2-6 : Influence du ratio S/B et ER sur les teneurs en incondensables à 800°C [55] 55
Figure 2-7 : Impact de la température et du temps de séjour en craquage homogène sur la teneur globale en goudrons : 900°C (●), 1000°C (◆), 1075°C (■), 1150°C (▲) [57] 56
Figure 2-8 : Sélectivité du craquage thermique sur les composés aromatiques de 2 à 5 cycles selon la température [57] 57
Figure 2-9 : Étapes du procédé d'adsorption [43] 60
Figure 2-10 : Mécanisme simplifié de craquage catalytique à la surface de charbon [63] 61
Figure 2-11 : Mécanisme de formation de coke par reformage homogène du benzène [63] 62

Figure 2-12 : Exemple du mécanisme HACA (Hydrogen-Abstraction/Carbon-Addition) avec le benzène [46] 62
Figure 2-13 : Compétition entre la vitesse de gazéification et le dépôt de coke [67]..... 63
Figure 2-14 : Rôle des macropores/mésopores/micropores des catalyseurs supportés sur du carbone [62] ... 65
Figure 2-15 : Interactions de chimisorption entre le phénol et la surface du charbon [82] 66
Figure 2-16 : Taux de conversion des vapeurs de pyrolyse par craquage homogène et sur lit de charbon (temps de séjour = 2s) [47]..... 74
Figure 3-1 : Schéma du montage expérimental..... 79
Figure 3-2 : Photographie du montage expérimental complet 80
Figure 3-3 : Installation expérimentale pour l'épuration du gaz de synthèse..... 82
Figure 3-4 : Profil de température dans le lit de charbon..... 83
Figure 3-5 : Dispositif expérimental de mesure de la densité apparente du charbon 85
Figure 3-6 : Relation entre la perte de charge linéaire et la vitesse superficielle dans le lit de charbon..... 87
Figure 3-7 : Système d'injection d'air et d'eau du pilote d'épuration du gaz de synthèse..... 88
Figure 3-8 : Gazéifieur PP20 (All Power Labs)..... 89
Figure 3-9 : Position des thermocouples dans le gazéifieur..... 90
Figure 3-10 : Dispositif expérimental de carbonisation pour la production de charbon [99] 92
Figure 3-11 : Schéma de la ligne d'échantillonnage du gaz de synthèse..... 94
Figure 3-12 : Répartition granulométrique des lots de charbons 100
Figure 3-13 : Profil de température du gazéifieur lors d'un essai 103
Figure 4-1 : Composition du gaz de synthèse en entrée et en sortie du réacteur de conversion des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s).....111
Figure 4-2 : Composition des goudrons avant et après craquage (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s)...112
Figure 4-3 : Bilan matière (hors charbon) lors de la conversion du gaz de synthèse (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s).....115
Figure 4-4 : Taux de variation des goudrons total, des gaz permanents principaux (H_2, CH_4, CO, CO_2), et de l'eau (gaz réel ; lit de charbon ; 808°C ; 1,97s).....115
Figure 4-5 : Comparaison des taux de variation des classes de goudrons sur lit de charbon et lit d'inertes (800°C ; 2s).....116
Figure 4-6 : Taux de variation des goudrons monoaromatiques sur lit de charbon et lit d'inertes (800°C ; 2s) 117
Figure 4-7 : Taux de variation des goudrons HAP sur lit de charbon et lit d'inertes (800°C ; 2s) 118
Figure 4-8 : Taux de variation pour les essais avec gaz réel et gaz modèle sur lit d'inertes (800°C ; 2s).....127
Figure 4-9 : Taux de variation pour les essais avec gaz réel et lit de charbon, gaz modèle et lit de charbon, gaz réel et lit d'inertes (800°C ; 2s).....129
Figure 5-1 : Influence de l'ajout d'air sur le taux de variation des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s).....134
Figure 5-2 : Influence de l'ajout d'air sur la conversion de certains composés tertiaires (gaz réel ; lit de

charbon ; 800°C ; 2s) *135*
Figure 5-3 : Influence de l'ajout d'air sur la température de condensation des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *136*
Figure 5-4 : Différences de composition des goudrons produits par le gazéifieur lors de l'étude d'ajout d'air (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *136*
Figure 5-5 : Composition du gaz de synthèse avant craquage lors de l'étude d'ajout d'air (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *137*
Figure 5-6 : Influence de l'ajout d'air sur le taux de variation des gaz permanents et de l'eau (gaz réel ; lit de charbon 800°C ; 2s) *138*
Figure 5-7 : Influence de la teneur en eau sur le taux de variation des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *140*
Figure 5-8 : Influence de l'ajout de vapeur sur les taux de variation des composés monoaromatiques (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *141*
Figure 5-9 : Influence de la teneur en eau sur les taux de variation (gaz modèle ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *143*
Figure 5-10 : Influence de la teneur en eau sur les conversions molaires (gaz modèle ; lit d'inertes ; 800°C ; 2s) *143*
Figure 5-11 : Composition du gaz de synthèse sortie gazéifieur lors de l'étude d'ajout de vapeur (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *144*
Figure 5-12 : Influence de la teneur en eau sur les taux de variation (lit de charbon ; gaz réel ; 2s ; 800°C) .. *145*
Figure 5-13 : Composition du gaz de synthèse, après épuration, lors de l'étude d'ajout de vapeur (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *147*
Figure 5-14 : Influence du temps de séjour sur le taux de variation des goudrons (gaz réel ; lit de char ; 800°C) *148*
Figure 5-15 : Influence du temps de séjour sur la teneur en goudrons après craquage (lit de charbon ; 800°C) *149*
Figure 5-16 : Influence du temps de séjour sur la température de condensation des goudrons (lit de charbon ; 800°C) ; 40°C correspond à la température de condensation requise pour l'utilisation du gaz de synthèse dans un moteur *150*
Figure 5-17 : Influence du temps de séjour sur la composition des goudrons après craquage (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C) *150*
Figure 5-18 : Influence du temps de séjour sur le taux de variation du benzène, naphtalène, anthracène, fluoranthène et pyrène *151*
Figure 5-19 : Composition du gaz de synthèse avant conversion lors de l'étude de l'influence du temps de séjour (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C) *152*
Figure 5-20 : Composition du gaz de synthèse après conversion lors de l'étude de l'influence du temps de séjour (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C) *153*

Figure 5-21 : Influence de la température sur les taux de variation massiques des goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *155*
Figure 5-22 : Influence de la température sur les taux de variation des goudrons tertiaires monoaromatiques (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *156*
Figure 5-23 : Influence de la température sur la température de condensation (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) ; 40°C correspond à la température de condensation requise pour l'utilisation du gaz de synthèse dans un moteur *157*
Figure 5-24 : Influence de la température sur la composition en goudrons après craquage (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *157*
Figure 5-25 : Influence de la température sur les taux de variation (gaz modèle ; lit de charbon ; 2s) *159*
Figure 5-26 : Composition initiale du gaz de synthèse lors de l'étude de l'influence de la température (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *160*
Figure 5-27 : Influence de la température sur les taux de variation des gaz (lit de charbon ; gaz réel ; 2s) ... *161*
Figure 5-28 : Composition du gaz de synthèse, après conversion, lors de l'étude de l'influence de la température (lit de charbon ; gaz réel ; 2s) *162*
Figure 5-29 : Influence de la teneur initiale sur la conversion des goudrons (lit de charbon ; 800°C ; 2s) *165*
Figure 5-30 : Influence de la teneur initiale sur les teneurs finales total et hors BTEX en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *166*
Figure 5-31 : Composition du gaz de synthèse avant craquage selon les teneurs initiales en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *166*
Figure 5-32 : Taux de variation des goudrons total, des gaz permanents principaux (H_2, CH_4, CO, CO_2), et de l'eau (gaz réel ; lit de charbon ; 900°C ; 0,58s ; 12,5% d'air ; 20,1% d'eau) *169*
Figure 5-33 : Composition du gaz de synthèse avant et après craquage (lit de charbon ; 900°C ; 0,58s ; air : 12,5% ; vapeur : 20,1%) *169*

Figure A. 1 : PP20 Gasifier (All Power Labs) *176*
Figure A. 2 : Temperatures in the combustion zone (T_rst) and in the reduction zone (T_red) *177*
Figure A. 3 : Sampling system for condensable and non-condensable gas systems *178*
Figure A. 4 : Tar composition (%wt) of the syngas (moisture content of the wood chips: 10.9%; electrical load: 9.7kW). *185*
Figure A. 5 : Mass and energy balance (wood chips moisture content: 10.9%; electrical load: 9.7kW). *185*
Figure A. 6 : Influence of the electrical load on electrical efficiencies, on syngas LHV, syngas yield, cold gas efficiency (CGE), and carbon conversion efficiency (CCE), permanent gases composition and specific consumption (dry basis, moisture content of wood chips: 17%). *188*
Figure A. 7 : Influence of the electrical load on the tar classes (moisture content of wood chips: 17%). *189*
Figure A. 8 : Influence of the moisture content of the wood chips on electrical efficiencies, syngas LHV, syngas yield, cold gas efficiency (CGE), carbon conversion efficiency (CCE), permanent gases composition and specific

consumption (dry basis, electrical load: 10kW). *191*
Figure A. 9 : Influence of the moisture content of the wood chips on the tar classes (electrical load: 10 kW). *192*

Figure B. 1 : Simulations numériques du profil de température en milieu homogène avec les logiciels a) ANSYS Fluent® et b) COMSOL Multiphysics®. *195*

Figure D. 1 : Composition initiale du gaz de synthèse dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *198*
Figure D. 2 : Composition initiale des goudrons dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *198*
Figure D. 3 : Répétabilité des taux de variation des goudrons total et du gaz de synthèse dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *199*
Figure D. 4 : Répétabilité des taux de variation des composés monoaromatiques dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *200*
Figure D. 5 : Répétabilité des taux de variation des composés HAP dans les conditions de référence (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) *200*

Figure E. 1 : Influence du temps de séjour sur les taux de variation (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *201*

Liste des tableaux

Tableau 1-1 : Objectifs de réduction de la consommation primaire d'énergie fossile en France par rapport à 2012 [2] 16
Tableau 1-2 : Principales réactions impliquées dans le procédé de gazéification 27
Tableau 1-3 : Composition moyenne du gaz de synthèse pour les différentes technologies de gazéification à l'air [17,18] 30
Tableau 1-4 : Propriétés de la biomasse suivant le type de réacteur [13] 31
Tableau 1-5 : Propriétés requises pour le gaz de synthèse selon les applications [13,20,25,26] 34
Tableau 1-6 : Goudrons issus de la conversion thermochimique de biomasse selon les types de procédé [29]. 36
Tableau 1-7 : Classification des goudrons selon la solubilité et condensabilité [31] 37
Tableau 1-8 : Avantages et inconvénients des principaux catalyseurs étudiés pour le craquage des goudrons (d'après [10,38,43,44]) 45
Tableau 1-9 : Caractéristiques des solutions NAODEN 47
Tableau 2-1 : Résumé de craquage homogène du benzène 52
Tableau 2-2 : Proportion relative des goudrons de pyrolyse identifiés par GC [54] 53
Tableau 2-3 : Résultats du craquage homogène mélanges réels : vapeurs de pyrolyse ([47,54–56]) et gaz de synthèse [57–59] 58
Tableau 2-4 : Caractéristiques des deux types d'adsorption 59
Tableau 2-5 : Propriétés texturales de charbons issus de pyrolyse de biomasse (nc : non communiqué)[43] .. 64
Tableau 2-6 : Propriétés physiques de 3 charbons actifs [83] 68
Tableau 2-7 : Synthèse du craquage hétérogène du naphtalène sur lit de charbon 68
Tableau 2-8 : Synthèse du craquage du benzène sur lit de charbon (AC_10 : charbon actif à 10 g/Nm³, BC : charbon de barbecue ; ac.FW/CFS : charbon actif de déchets alimentaires et boues, c.FW/CFS : charbon de déchets alimentaires et boues ; ac.UWP : charbon actif de bois de palette) 70
Tableau 2-9 : Synthèse du craquage du toluène sur lit de charbon, pour différents charbon : boue de step ([77,87]),switchgrass [84],écorce de pin [85] et balle de riz [74] 71
Tableau 2-10 : Synthèse du craquage du phénol sur lit de charbon ([10] : les taux de conversion en bilan molaire carbone) 72
Tableau 2-11 : Influence de la teneur initiale sur les taux de conversion d'un mélange benzène / naphtalène lors du craquage catalytique à 850°C 73
Tableau 2-12 : Proportion relative des goudrons après craquage sur lit de charbon à différentes températures [54] 74
Tableau 2-13 : Synthèse du craquage de catalytique de vapeur de pyrolyse [47,54] et de gaz de synthèse [52,58,94,89,60] sur lit fixe de charbon (étude [59] sur lit fluidisé de charbon) 76
Tableau 3-1 : Comparaison de la mesure densité apparente par déplacement de volume d'eau (avec et sans imperméabilisant) 86

Tableau 3-2 : Conditions opératoires pour la production du charbon 92
Tableau 3-3 : Goudrons primaires analysés dans cette étude 96
Tableau 3-4 : Goudrons secondaires analysés dans cette étude 96
Tableau 3-5 : Goudrons tertiaires analysés dans cette étude 97
Tableau 3-6 : Analyses immédiates et élémentaires des différents lots de charbon produits 100
Tableau 3-7 : Diamètre moyen des lots de charbon produits 100
Tableau 3-8 : Surface BET, volume poreux total et diamètre moyen de lots de charbon avant utilisation dans le réacteur de conversion 102
Tableau 3-9 : Composition du gaz de synthèse modèle sec 104
Tableau 4-1 : Enthalpie standard de formation des gaz permanents, de l'eau et des goudrons [103] 109
Tableau 4-2 : Ensemble des goudrons identifiés en entrée du réacteur lors de l'essai à 808°C et 1,97s 113
Tableau 4-3 : Débit de conversion en mol/h pour les 5 configurations à 800°C et 2s 120
Tableau 4-4 : Réactions possibles de consommation du CH_4 et leur température d'équilibre 123
Tableau 4-5 : Bilan molaire et expérimental par espèces avec un jeu de 3 réactions (N_2 + H_2O ; lit de charbon ; 803°C ; 2,22s) 125
Tableau 4-6 : Bilan molaire et expérimental par espèces avec un jeu de 4 réactions (gaz modèle ; lit de charbon ; 805°C ; 1,99s) 126
Tableau 4-7 : Contribution des goudrons et des hydrocarbures légers dans la production de H_2, CH_4, et coke (gaz réel ; lit d'inertes ; 800°C ; 2s) 128
*Tableau 5-1 : Conditions opératoires pour les essais réalisés sur l'étude de l'influence d'ajout d'air (gaz réel ; lit de charbon) (*données indiquées avant l'ajout d'air)* 133
*Tableau 5-2 : Influence de l'ajout d'air sur la teneur finale en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) (*données indiquées avant l'ajout d'air)* 134
*Tableau 5-3 : Influence de l'ajout d'air sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) (*données indiquées avant l'ajout d'air)* 137
*Tableau 5-4 : Conditions opératoires pour les essais réalisés sur l'étude de l'influence de vapeur d'eau (gaz réel ; lit de charbon) (*données indiquées avant l'ajout de vapeur d'eau)* 139
*Tableau 5-5 : Influence de l'ajout de vapeur d'eau sur la teneur finale en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) (*données indiquées avant l'ajout de vapeur d'eau)* 139
Tableau 5-6 : Essais réalisés pour l'étude de l'influence de l'ajout de vapeur (800°C ; 2s) 142
Tableau 5-7 : Influence de la teneur en eau sur les conversions molaires (gaz réel ; lit de charbon 800°C ; 2s) 146
Tableau 5-8 : Influence de l'ajout de vapeur sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C ; 2s) 147
Tableau 5-9 : Influence du temps de séjour sur les conversions molaires (gaz réel ; lit de charbon ; 800°C) .. 153
Tableau 5-10 : Essais réalisés sur l'étude de l'influence de la température (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) 154
Tableau 5-11 : Influence de la température sur la teneur finale en goudrons (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) 154

Tableau 5-12 : Essais réalisés pour l'étude de l'influence de la température *158*
Tableau 5-13 : Influence de la température sur les conversions molaires (gaz modèle ; lit de charbon ; 2s) . *158*
Tableau 5-14 : Influence de la température sur les conversions molaires (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *162*
Tableau 5-15 : Influence de la température sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 2s) *163*
Tableau 5-16 : Conditions opératoires et teneur en goudrons sortie gazéifieur des essais réalisés lors de l'étude de l'influence de la teneur en goudrons *164*
Tableau 5-17 : Conditions opératoires optimales *168*
Tableau 5-18 : Influence de l'ajout de vapeur sur le PCI et la puissance gaz froid (gaz réel ; lit de charbon ; 900°C ; 0,58s) *170*

Table A. 1 : Average syngas composition (%v,db), LHV_{SG},water and tar content of the syngas (moisture content of the wood chips: 10.9%; electrical load: 9.7kW). *184*
Table A. 2 : Operating conditions and main performance parameters of each experimental runs. *194*

Tableau C. 1 : Écarts mesurés entre le débit d'eau injecté par le débitmètre Coriolis et le débit d'eau mesuré par condensation puis titrage Karl-Fischer *196*

Tableau D. 1 : Conditions opératoires de conversion et teneur en goudrons sortie gazéifieur dans les conditions de référence *197*