

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :

Energétique et Transferts

Présentée et soutenue par :

Gabriel TEIXEIRA

le : 16 mars 2012

Titre :

GAZEIFICATION DE CHARBON DE GRANULES DE BOIS :
COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE ET MECANIQUE D'UN LIT
FIXE CONTINU

Ecole doctorale :

Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :

L'unité Biomasse Energie du CIRAD et le centre RAPSODEE de l'EMAC

Directeur(s) de Thèse :

Sylvain SALVADOR

Laurent VAN DE STEENE (Co-directeur de thèse)

Rapporteurs :

Frédéric MARIAS, Professeur, ENS-GTI, Pau

Yann ROGAUME, Professeur, ENSTIB/LERMAB, Epinal

Membre(s) du jury :

Anthony DUFOUR, Chargé de recherche, LRGP-C, Nancy

Frédéric PAVIET, Maître assistant, EMN, Nantes

Laurent VAN DE STEENE, Chercheur, CIRAD, Montpellier

THESE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE

Spécialité :

ENERGETIQUE ET TRANSFERTS

GAZEIFICATION DE CHARBON DE GRANULES DE BOIS :
COMPORTEMENT THERMOCHIMIQUE ET MECANIQUE DU LIT
FIXE CONTINU

Soutenu par :

Gabriel TEIXEIRA

Le vendredi 16 mars 2012 à 10h30

Rapporteurs :

M. Frédéric MARIAS, Professeur, ENS-GTI, Pau

M. Yann ROGAUME, Professeur, ENSTIB/LERMAB, Epinal

Examineurs :

M. Anthony DUFOUR, Docteur, LRGP, NancyF

M. Franck GELIX, Expert, VERI, Limay (Membre Invité)

M. Frédéric PAVIET, maitre assistant, EMN, Nantes

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

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

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

à VERI (VEOLIA ENVIRONNEMENT Recherche & Innovation) du Centre de Recherche de Limay - Zone Portuaire de Limay - 292 avenue Dreyfous Ducas 78520 Limay

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

Remerciement

Ces travaux ont été réalisés au sein de l'équipe « Biomasse Energie » du CIRAD à Montpellier, au pôle « procédés thermiques et combustion » de VERI à Limay, et au centre « RAPSODEE » de l'EMAC à Albi. Je remercie tout les membres de ces trois équipes de m'avoir accueilli et intégré pendant mes divers séjours.

Je te remercie infiniment, Laurent, pour ton enthousiasme, ton encadrement et ton implication dans ces travaux. Pendant ces 1201 jours, j'ai beaucoup appris auprès de toi aussi bien en tant que scientifique qu'en tant qu'homme. Ce fut un réel plaisir de partager ces nombreux moments passés à tes côtés. Tu fais parti des personnes qui m'auront marqué à jamais.

Sylvain, obridago pour le suivi de mes travaux et tes nombreux conseils éclairés. Saches que tu es mon modèle de rigueur scientifique ! C'est toujours un plaisir de discuter avec toi au point d'en être frustrant car limité par le temps. Sylvain, ne change pas :)

Agradezco Messieurs Frédéric Marias et Yann Rogau pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail. J'associe à ces remerciements Anthony Dufour, Franck Gelix et Frédéric Paviet, qui ont bien voulu prendre part au Jury.

واود ان اشكر Gislaine et Jeremy pour vos conseils et votre aide technique. Si le Labo est propre, ordonné et fonctionnel, c'est bien grâce à vous ! Jeremy, merci pour le séjour inoubliable passé avec toi au GR20 et de m'avoir fait découvrir le volleyball.

Eric, j'ai vraiment adoré travailler avec toi ! La mécanique n'a plus de secret pour moi : je sais, de manière instinctive, dans quel sens tourner pour desserrer ou serrer un boulon et ça c'est vraiment la classe ! Merci.

私はありがとうございました Nadine, Nathalie et Véro pour votre appui et votre patience à mon égard.

Sachez que sans vous, la science avancerait au ralenti !

IK bedank Jean-Louis et Frédéric pour vos conseils éclairés en modélisation sans lesquels, je serais aujourd'hui dans un hôpital psychiatrique... Vraiment, merci.

Je remercie tout les membres de l'équipe UR 42 : Sylvie, Jean-Michel, François P., Alain, Alban, Gilles, Jöel, Abi, Christian, Patrick, les stagiaires et en particulier Anthony, Bruno et François avec qui j'ai passé de bons moments, notamment en dehors du labo... Un grand merci à Thierry pour ces nombreuses discussions. Gardes la pêche et continue de faire du bon son !

Va multumesc mes stagiaires - Thomas, Hélène, Christophe, Silvester, Rachid - qui furent mes petits esclaves durant ces trois ans de thèse. Sans vous, je ne serais pas parvenu à produire tous ces résultats.

Je remercie VEOLIA d'avo  r financé mes travaux de thèse. Une pensée va particulièrement vers Khaled, Stefany, Karim, François et Franck qui m'ont fait confiance au cours de ces travaux. Merci pour tout.

Un grand merci aux personnes du café, notamment Ghislaine, Nico, Seb, pour les nombreuses discussions, les mots fléchés et les litres de café bus. Merci Seb pour les soirées et les nombreux concerts passés en ta compagnie, Rastafari :)

Je remercie particulièrement Mathieu, Xavier et Naoufel pour ces fabuleux moments de rire, de r  lage, de discussions philosophiques, de réparations de vélo, de charriages, de procrastinations... Enfin, merci mes Amis pour tout ce que vous m'avez apporté dans cette vie de thésard. Vous m'avez beaucoup changé et je vous serais éternellement reconnaissant. Snif, vous me manquerez beaucoup !

Agrade  o tous mes amis - Cul, Vico, Bobo, Dodo, Didouch, Th  och, Id, Guillaume, Dam, Nuts, Remy, Jean, Noar, Jean Jean - qui m'ont supporté pendant ces trois ans et qui ont fait l'effort d'essayer de comprendre ce que je faisais au labo...

J'ai dû oublier certaines personnes qui, je l'espère, comprendront que c'est bien involontaire.

Je tiens à remercier mon amour qui, par sa joie de vivre, m'a permis de tenir durant ces trois années. Je te suis infiniment reconnaissant mon Minou. Moute Moute !

Enfin, je dédie ces travaux à ma famille, en particulier à mes parents et    ma petite s  ur. Ce travail est d'une certaine façon le leur également. Merci.

« Faites que le rêve dévore votre vie afin que la vie ne dévore pas votre rêve », Saint-Exupéry

RESUME

La gazéification étagée de biomasse permet la production d'un gaz de synthèse propre, facilement valorisable en énergie électrique et/ou thermique. Néanmoins, l'optimisation de ces procédés en termes de rendement de conversion et de souplesse vis-à-vis de la nature de la biomasse constitue un enjeu industriel fort. Dans cette thèse, nous avons étudié spécifiquement une étape clef du procédé : la gazéification du charbon en lit fixe continu. La granulation est la solution proposée pour valoriser des biomasses de faible granulométrie ou densité. Ainsi les comportements de deux charbons de bois - issus de plaquettes forestières et de granulés - ont été étudiés en parallèle à partir d'outils expérimentaux et numériques.

Dans un premier temps des expérimentations ont été menées sur un réacteur pilote, très largement instrumenté, reproduisant cette zone du procédé. Les profils mesurés de température, de composition des gaz, de densité du lit et de vitesse des particules constituent une base de données unique, révélatrice du comportement du réacteur. Nous avons ainsi pu localiser en haut du lit une zone très réactive d'épaisseur inférieure à 5 cm, ou encore un tassement significatif du lit entraînant une chute de la vitesse des particules dans un rapport de 8. La gazéification de charbons de granulés conduit aux mêmes taux de conversion finale et compositions du gaz de synthèse que celle de charbons issus de plaquettes forestières.

Dans un deuxième temps, nous avons développé un modèle numérique de la zone d'étude, basé sur la résolution des équations de conservation couplées aux cinétiques des réactions, à l'aide du logiciel COMSOL. La prise en compte du tassement du lit, et de la cinétique apparente des réactions hétérogènes à l'échelle particule dans les termes sources réactionnels, sont les deux spécificités du modèle. Ce dernier permet de reproduire de manière satisfaisante les profils des grandeurs physiques mesurés pour diverses conditions opératoires et pour les deux charbons de l'étude. L'exploitation de ce modèle apporte des informations nouvelles et complémentaires de l'expérience ; il permettra à terme d'optimiser le procédé industriel.

Mots clés : gazéification, lit fixe continu, tassement du lit, cinétique apparente, bois, charbon, granulé

ABSTRACT

Multi-stage gasification of biomass leads to the production of a clean synthetic gas that can easily be used for electrical and/or thermal energy. However, optimization of these processes in terms of conversion yield and flexibility regarding the type of biomass is a major industrial challenge. To that end, a key stage of the process was specifically studied in this thesis: char gasification in a continuous fixed bed reactor. Granulation is the solution proposed for making use of low density or small particle-size biomasses. The performance of two wood chars – made from wood chips and pellets – was studied at the same time using experimental and numerical tools.

Experiments were first conducted in a very highly instrumented pilot reactor, reproducing this zone of the process. The profiles measured, namely temperature, gas composition, bed density and particle velocity formed a unique database revealing reactor performance. A very reactive zone under 5 cm thick was thus located at the top of the bed, or even significant compaction leading to a drop in particle velocity, in a ratio of 8. Granular char gasification led to the same final conversion rates and synthetic gas compositions as for the chars derived from wood chips.

A numerical model of the study zone was then developed, based on solving conversion equations combined with reaction kinetics, using COMSOL software. Taking into account bed compaction and the apparent kinetics of the heterogeneous reactions on a particle scale in the reaction source terms were two specificities of the model. It enabled satisfactory reproduction of the profiles of the physical magnitudes measured, for various operating conditions and for the two chars studied. Use of this model is already providing new and complementary experimental information; it will eventually make it possible to optimize the industrial process.

Keywords: gasification, continuous fixed bed, bed compaction, apparent kinetics, wood, char, pellet

SOMMAIRE

RESUME	I
ABSTRACT	II
SOMMAIRE	III
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	XI
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I - CONTEXTE ET ENJEUX DE LA GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE	3
I. LA VALORISATION DE LA BIOMASSE	3
I.1. Problématique énergétique et environnementale	3
I.2. La biomasse	6
I.2.1. Définition	6
I.2.2. Enjeux énergétique et environnemental	6
I.2.3. Composition chimique	7
I.3. Les voies de conversion de la biomasse	9
I.3.1. La conversion biochimique	10
I.3.2. La conversion physicochimique	10
I.3.3. La conversion thermochimique	11
II. LA GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE	11
II.1. Les étapes de la gazéification	11
II.1.1. Le séchage	11
II.1.2. La pyrolyse	12
II.1.3. L'oxydation des matières volatiles	12
II.1.4. Le craquage et reformage des goudrons	12
II.1.5. La gazéification hétérogène du char	13
II.2. Les procédés de gazéification	13
II.2.1. Les réacteurs à lit fixe	14
II.2.2. Les réacteurs à lit fluidisé	15
II.2.3. Les réacteurs à lit entraîné	17
II.2.4. Conclusion	17

III. POSITIONNEMENT DE LA THESE	18
III.1. Le procédé étagé	18
III.2. La granulation pour la valorisation de nouvelles biomasses.....	19
III.3. La zone de gazéification du charbon en lit fixe : une étape clef du procédé.....	20
IV. OBJECTIFS DE LA THESE	21
CHAPITRE II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE LA GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS	23
<hr/>	
I. INTRODUCTION	23
II. CINETIQUE DE GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHARBON ISOLEE	23
II.1. Les réactions et mécanismes	23
II.1.1. Les réactions chimiques.....	23
II.1.2. Les mécanismes mis en jeu dans les réactions hétérogènes	24
II.2. Modélisation de la cinétique apparente.....	27
II.2.1. La cinétique intrinsèque.....	27
II.2.2. Les transferts de matière et de chaleur	34
II.2.3. Evolution morphologique des particules	35
II.2.4. Modèles de gazéification d'une particule : état de l'art.....	36
II.3. Paramètres influençant la cinétique apparente.....	37
II.3.1. Les conditions opératoires	37
II.3.2. Les propriétés du charbon.....	38
III. GAZEIFICATION D'UN LIT FIXE DE CHARBON.....	41
III.1. Description.....	41
III.1.1. Le lit de particules	41
III.1.2. Synthèse des mécanismes mis en jeu.....	43
III.2. Etat de l'art des études expérimentales	44
III.3. Modélisation de la zone de gazéification du char	46
III.3.1. Ecoulement d'un gaz à travers un lit de particules	47
III.3.2. Transferts de matière et de chaleur	48
III.3.3. Tassement du lit de charbon	55
IV. CONCLUSION.....	56
CHAPITRE III - CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU LIT FIXE CONTINU DE CHARBON AU COURS DE SA GAZEIFICATION	59
<hr/>	
I. CHARBONS DE BOIS ETUDIES	59

I.1.	Le pin maritime sous forme de plaquettes forestières et de granulés.....	59
I.2.	Production des charbons de bois.....	61
I.3.	Caractérisation des charbons de bois.....	62
I.3.1.	Distribution granulométrique.....	62
I.3.2.	Analyse physico-chimique.....	64
II.	DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	65
II.1.	Le Réacteur CFiB.....	65
II.2.	Instrumentation et méthodes de diagnostic de la gazéification.....	68
II.2.1.	Mesures de température, de pression et de composition des gaz.....	68
II.2.2.	Etablissement de profils de densité, de vitesse et de composition du charbon.....	70
II.2.3.	Détermination du taux de conversion du charbon.....	72
II.3.	Conditions opératoires.....	73
III.	RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	74
III.1.	Bilan massique et énergétique.....	75
III.1.1.	Bilan de matière.....	75
III.1.2.	Bilan énergétique.....	76
III.2.	Contribution des réactions mises en jeu.....	79
III.2.1.	Cas de l'expérience de référence.....	79
III.2.2.	Cas des autres expériences.....	83
III.3.	Impact de la granulation.....	84
III.3.1.	Evolution des paramètres mesurés le long du lit de charbon.....	84
III.3.2.	Profils de conversion.....	89
III.3.3.	Tassement du lit.....	91
III.4.	Impact des conditions opératoires.....	97
III.4.1.	Evolution des paramètres mesurés le long du lit.....	97
III.4.2.	Profils de conversion.....	100
IV.	CONCLUSION.....	102
CHAPITRE IV - DETERMINATION DES FONCTIONS “CINETIQUE APPARENTE” DE CONVERSION D’UNE PARTICULE SOUS H₂O, CO₂ ET O₂		105
<hr/>		
I.	PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS.....	105
II.	DEVELOPPEMENT DES FONCTIONS “CINETIQUE APPARENTE”.....	106
II.1.	Méthodologie.....	106
II.2.	Le modèle particule.....	108
II.3.	Choix des paramètres influants.....	110

II.4.	Outil de développement des fonctions “cinétique apparente” : les plans d’expériences	112
II.4.1.	Méthode des plans d’expériences	112
II.4.2.	Domaine de développement des fonctions	113
II.4.3.	Validation des paramètres retenus	114
II.5.	Les fonctions cinétiques apparentes.....	115
II.5.1.	Détermination des fonctions cinétiques apparentes.....	116
II.5.2.	Validation des fonctions “cinétique apparente”.....	117
III.	APPLICATION A UN NOUVEAU CHARBON DE BIOMASSE : CAS DU GRANULE.....	121
III.1.	Résultats expérimentaux	123
III.2.	Validation de la fonction : détermination du nouveau A	125
IV.	CONCLUSION.....	128
CHAPITRE V - MODELISATION DE LA GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS EN LIT		
FIXE CONTINU 129		
<hr/>		
I.	INTRODUCTION.....	129
II.	DESCRIPTION DU MODELE.....	131
II.1.	Géométrie.....	131
II.2.	Equations de conservation.....	132
II.2.1.	Equation de conservation de la quantité de mouvement et équation de continuité pour le gaz 132	
II.2.2.	Equation de conservation de la chaleur	133
II.2.3.	Equations de conservation des espèces gazeuses	134
II.2.4.	Prise en compte du tassement du lit.....	134
II.3.	Conditions aux limites	136
II.3.1.	Entrée du lit – CL1	136
II.3.2.	Sortie du lit – CL2	136
II.3.3.	Parois du réacteur – CL3 et CL4	137
II.4.	Termes sources.....	137
II.4.1.	Réactions chimiques.....	138
II.4.2.	Termes sources de matière	138
II.4.3.	Termes sources de chaleur.....	140
II.5.	Calcul des coefficients effectifs	141
II.6.	Méthode numérique et validation du maillage.....	143
III.	ETUDE DE SENSIBILITE.....	145
III.1.	Sensibilité aux conditions opératoires.....	145

III.1.1.	Sensibilité à la température.....	145
III.1.2.	Sensibilité à la concentration en H ₂ O	147
III.1.3.	Sensibilité à la concentration en CO ₂	149
III.1.4.	Sensibilité à la concentration en O ₂	150
III.2.	Sensibilité à la cinétique apparente des particules	152
III.3.	Sensibilité aux paramètres de transferts	154
IV.	CALIBRATION ET VALIDATION EXPERIMENTALE.....	154
IV.1.	Calibration du modèle	154
IV.2.	Validation du modèle	158
IV.2.1.	Comparaison avec l'expérience de référence	158
IV.2.2.	Comparaison avec l'expérience à 970°C.....	159
IV.2.3.	Comparaison avec l'expérience à 13%vol. de vapeur d'eau	161
IV.2.4.	Comparaison avec l'expérience menée sur les CPF (Charbon de Plaquettes Forestières)	163
V.	EXPLOITATION DU MODELE.....	164
V.1.	Localisation des zones réactionnelles	164
V.2.	Optimisation du fonctionnement du réacteur	165
V.2.1.	Température optimale de conversion.....	165
V.2.2.	Enrichissement du gaz de synthèse en H ₂ et CO	166
VI.	CONCLUSION.....	168
	CONCLUSION GENERALE	171
	NOMENCLATURE	175
	BIBLIOGRAPHIE	179
	ANNEXES	I
	ANNEXE A : DETERMINATION D'UN PROFIL DE VITESSE INSTANTANEE DE DEPLACEMENT DES PARTICULES DANS LE LIT.....	I
	ANNEXE B : PRESENTATION DE LA MACRO-TG.....	III
	ANNEXE C : CORRELATIONS UTILISEES DANS LE MODELE	V

LISTE DES FIGURES

Figure I-1: Evolution de la demande en énergie primaire dans le monde [2]	3
Figure I-2: Emissions globales des gaz à effet de serre [4]	4
Figure I-3: Variations de la température et du niveau de la mer à l'échelle du globe et de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord [4]	5
Figure I-4 : Les polymères constitutifs de la biomasse	8
Figure I-5 : Les voies de valorisation de la biomasse.....	10
Figure I-6 : Principe d'un gazéifieur à contre-courant et à co-courant [9].....	15
Figure I-7 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé dense a) ou circulant b).....	16
Figure I-8 : Schéma de principe de la gazéification étagée	18
Figure I-9 : Schéma de la zone de gazéification du char	20
Figure II-1 : Mécanismes mis en jeu lors de la gazéification d'une particule de char	25
Figure II-2 : Les différents régimes d'une réaction hétérogène [40].....	26
Figure II-3 : Evolution d'une particule en régime chimique	28
Figure II-4 : Les limitations par les transferts lors de la gazéification à la vapeur d'eau d'une particule [63]	34
Figure II-5 : Evolution d'une particule en régime diffusif externe.....	35
Figure II-6 : Evolution d'une particule en régime diffusif interne	35
Figure II-7 : Observation macroscopique de particules de 30mm de diamètres initial à divers taux de conversion (0, 20, 50 et 70%) [63]	36
Figure II-8 : Représentation schématique d'une coupe d'un lit de particules	41
Figure II-9 : Illustration de la tortuosité d'un lit de particules	43
Figure II-10 : Profils de concentration des espèces gazeuses et de température le long du lit [38]	45
Figure II-11 : Effet de la taille des pores sur le régime de diffusion dans un milieu poreux [122].....	52
Figure III-1 : Photographies de plaquettes forestières et de granulés de pin maritime.....	60
Figure III-2 : Schéma de principe du réacteur de pyrolyse à vis	61
Figure III-3 : Photographies des charbons issus de plaquettes forestières et de granulés	62
Figure III-4 : Illustration de l'échantillonnage par la méthode d'Allen	62
Figure III-5 : Distribution de l'épaisseur (a) et du diamètre de passage (b) des CPF.....	63
Figure III-6 : Photographie du CFiB (sans le générateur de vapeur).....	66
Figure III-7 : Schéma de principe du réacteur CFiB	67
Figure III-8 : Illustration de l'accès à des mesures de température, de pression et d'analyse de gaz à l'aide d'un piquage	68
Figure III-9 : Schéma de principe de la ligne d'échantillonnage.....	69
Figure III-10 : Schéma de principe de prélèvement du lit de charbon par aspiration.....	71
Figure III-11 : Définition du système considéré (en pointillé) et résultats du bilan massique	76
Figure III-12 : Résultats du bilan énergétique réalisé sur l'expérience de référence.....	78

Figure III-13 : Contribution des réactions à la consommation (a) et à la production (b) des espèces.....	81
Figure III-14 : Répartition des sources de production (a) et de consommation (b) de chaleur dans le lit de charbon (en %).....	83
Figure III-15 : Contribution des réactions (en %) à la consommation d'espèces (a) et d'énergie (b) pour l'expérience à faible concentration de vapeur d'eau en entrée (Exp. 3).....	84
Figure III-16 : Profils de vitesse des particules (a), de densité du lit de charbon (b) et du taux de cendres (c) pour les CPF et les CG (Exp. 1 et 2).....	87
Figure III-17 : Profils de concentration molaire des espèces gazeuses (a) et de température et de perte de charge (b) le long du lit pour les CPF et les CG (Exp. 1 et 2).....	89
Figure III-18 : Profils de conversion dans le lit de CPF (gauche) et de CG (droite) (Exp. 1 et 2).....	90
Figure III-19 : Evolution de la densité et de la vitesse en fonction de la conversion d'un lit de charbon composé de particules monodispersées dans deux cas idéaux de régime de conversion des particules : conversion homogène (a) et conversion de surface (b).....	92
Figure III-20 : Tassement du lit en fonction de la conversion pour les CPF (a) et les CG (b).....	93
Figure III-21 : Profils de pression statique équivalente le long du lit de CPF et CG	95
Figure III-22 : Impact des conditions opératoires sur les profils de densité, de vitesse et de concentration en H ₂ et CO.....	99
Figure III-23 : Impact des conditions opératoires (T° et H ₂ O) sur le profil de conversion	101
Figure IV-1 : Méthodologie de développement des fonctions "cinétique apparente" au travers des thèses de Mermoud, Tagutchou et Teixeira	107
Figure IV-2 : Exemple d'évolution de la conversion d'une particule lors de sa gazéification sous H ₂ O, CO ₂ ou O ₂ , dans différentes conditions opératoires	109
Figure IV-3 : Effet des paramètres et de leurs interactions sur la cinétique apparente de la vapogazéification (a), la réaction de Boudouard (b) et la combustion (c)	115
Figure IV-4 : Validation de la fonction cinétique apparente pour la vapogazéification.....	119
Figure IV-5 : Validation de la fonction cinétique apparente pour la réaction de Boudouard.....	120
Figure IV-6 : Validation de la fonction cinétique apparente pour la combustion	121
Figure IV-7 : Gazéification des CG sous H ₂ O (a), CO ₂ (b) et oxydation sous O ₂ (c)	124
Figure IV-8 : Facteurs préexponentiels des CPF et des CG pour les trois réactions considérées	126
Figure IV-9 : Comparaison de la cinétique apparente expérimentale et calculée pour les réactions de vapogazéification (a), de Boudouard (b) et de combustion (c).....	127
Figure V-1 : Les deux échelles d'observation du milieu poreux.....	129
Figure V-2 : Représentation de la géométrie du lit.....	131
Figure V-3 : Evolution de f(X) en fonction de la conversion dans le cas des CPF et des CG	136
Figure V-4 : Validation du maillage du modèle	144
Figure V-5 : Impact de la température d'attaque sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e)	147
Figure V-6 : Impact de la concentration en H ₂ O dans le gaz réactif sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e).....	149
Figure V-7 : Impact de la concentration en CO ₂ dans le gaz réactif sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e).....	150

Figure V-8 : Impact de la concentration en O ₂ dans le gaz réactif sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e).....	152
Figure V-9 : Impact de la cinétique apparente sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e)	153
Figure V-10 : Profils de conversion (a) et de température (b) obtenus par l'expérience de référence et calculée par différentes versions du modèle	155
Figure V-11 : Evolution de g(X) avec le taux de conversion	157
Figure V-12 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c), CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience de référence.....	159
Figure V-13 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience à 970°C.....	160
Figure V-14 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience à 13%vol. de vapeur d'eau.	162
Figure V-15 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H ₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience menée avec les CPF.....	163
Figure V-16 : Evolution des vitesses des réactions de vapogazéification, Boudouard, combustion et WGS le long de la zone de conversion.....	165

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Analyses élémentaires de différentes biomasses (en %massique sur sec).....	7
Tableau I-2 : Composition massique de divers types de biomasse lignocellulosique [7]	8
Tableau I-3 : Analyses immédiates de différentes biomasses (en % massique sur sec).....	9
Tableau II-1 : Schémas réactionnels et paramètres cinétiques proposés par différents auteurs	30
Tableau II-2 : Exemple de modèles de fonction de surface.....	33
Tableau III-1 : Analyses immédiates, ultimes et PCI des plaquettes forestières et des granulés	60
Tableau III-2 : Caractérisation des CPF et CG.....	64
Tableau III-3 : Conditions opératoires des expériences de gazéification.....	74
Tableau III-4 : Bilan molaire théorique et expérimental pour chaque espèce chimique en considérant un jeu de cinq réactions (cas de l'expérience de référence)	80
Tableau III-5 : Contribution des différents phénomènes au tassement du lit de CPF et de CG.	97
Tableau III-6 : Perte de charge en fonction des conditions opératoires.....	100
Tableau IV-1 : Propriétés cinétiques des CPF.....	111
Tableau IV-2 : Domaine de développement des fonctions.....	113
Tableau IV-3 : Conditions de référence pour les réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion (CPF).....	114
Tableau IV-4 : Coefficients de régression R^2 et de corrélation prédictif Q^2 des fonctions cinétique apparente	116
Tableau IV-5 : Valeurs des coefficients des polynômes pour les trois réactions	117
Tableau IV-6 : Propriétés des CPF et des CG	122
Tableau IV-7 : Conditions opératoires des expériences de gazéification de CG.....	123
Tableau IV-8 : Comparaison de la cinétique apparente expérimentale et calculée - cas de la vapogazéification	125
Tableau IV-9 : Domaine de validité des fonctions	128
Tableau V-1 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction du gaz à l'eau	139
Tableau V-2 : Expression des termes sources de matière (en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	140
Tableau V-3 : Conditions opératoires pour l'étude de convergence	143
Tableau V-4 : Conditions opératoires des expériences à l'échelle du lit.....	154
Tableau V-5 : Débits molaires surfaciques des gaz et du charbon	165

INTRODUCTION GENERALE

« La chance aide parfois, le travail toujours. », proverbe brahman

INTRODUCTION GENERALE

La gazéification de la biomasse est une filière d'avenir pour la production d'énergie de type électricité, gaz naturel de synthèse ou encore biocarburants. Les procédés de type **“lit fixe étagé”**, adaptés à la cogénération de petites puissances, < 5MWth, peuvent répondre à des besoins d'énergie décentralisée. Par ailleurs, ils présentent l'atout majeur de produire un gaz propre, peu chargé en goudrons, qui facilite sa valorisation en aval, dans les moteurs à gaz notamment. Cependant, le manque de souplesse vis-à-vis de certaines caractéristiques (granulométrie, densité) de biomasse d'intérêt telles que la balle de riz ou la paille de blé, et la conversion incomplète de la biomasse en gaz de synthèse freinent le développement de cette technologie sur le marché de l'énergie.

La gazéification du char en lit fixe continu, une étape clef de la conversion du carbone en hydrogène et monoxyde de carbone, est en grande partie responsable de ces verrous. En effet, les réactions hétérogènes, l'écoulement des particules et les contraintes mécaniques induisent un tassement du lit qui impactent négativement la conversion et la qualité du gaz de synthèse.

L'optimisation de cette zone du procédé, aussi bien en termes de conception que de conduite, constitue l'enjeu industriel majeur des travaux entrepris.

D'un point de vue scientifique, le problème est complexe. La zone de gazéification du char met en jeu un lit de particules en mouvement, traversé par un écoulement gazeux réactif de l'ordre de 1000°C contenant des espèces oxydantes : vapeur d'eau, dioxyde de carbone et oxygène. Le comportement du lit fixe continu est contrôlé par des réactions chimiques et des phénomènes fortement couplés tels que les transferts de matière et de chaleur, l'hydrodynamique et l'écoulement du solide. De plus, la structure poreuse du lit et son évolution le long du réacteur influencent l'ensemble des mécanismes thermochimiques et mécaniques mis en jeu.

Comprendre ce milieu complexe, en particulier le rôle de chaque phénomène ainsi que l'impact des conditions opératoires du réacteur et des caractéristiques de la biomasse, constitue l'enjeu scientifique de ces travaux.

Afin d'y répondre, deux études expérimentale et numérique ont été menées à l'échelle du lit fixe continu. En parallèle, à l'échelle de la particule isolée, une méthodologie a été développée pour accéder aux cinétiques apparentes des réactions hétérogènes mises en jeu.

La granulation, en tant que solution potentielle d'ouverture à des biomasses très fines, a orienté le choix de la matière première de l'étude. Deux charbons de bois issus de pin maritime ont été retenus : l'un sous forme de plaquettes forestières et l'autre sous forme de granulés.

Les travaux menés dans cette thèse sont présentés en cinq chapitres :

- **Le chapitre I** présente les enjeux de la gazéification de biomasse. Tout d'abord, la problématique énergétique et environnementale actuelles est abordée. Il s'ensuit une présentation détaillée de la biomasse, des voies de valorisation possible et de la gazéification. Ce chapitre se termine par le positionnement et les objectifs de la thèse ainsi que la méthodologie mise en œuvre.
- **Le chapitre II** est consacré à l'étude bibliographique de la gazéification d'une particule isolée d'une part et d'un lit de charbon d'autre part. A l'échelle de la particule, les différents régimes de conversion ainsi que la façon dont ils sont pris en compte dans les modèles sont présentés. Les paramètres influençant la cinétique apparente sont également discutés. Ensuite, le comportement du lit de charbon lors de sa gazéification est décrit en s'appuyant sur les études expérimentales et numériques existantes.
- **Le chapitre III** expose une étude expérimentale de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon. Les deux charbons de bois, le réacteur expérimental et la méthodologie sont décrits. Les résultats obtenus constituent le point fort du travail. Ils apportent des informations nouvelles et précises sur le comportement thermochimique et mécanique du lit, ainsi que sur l'influence des conditions opératoires et de la granulation sur cette étape du procédé.
- **Le chapitre IV** décrit une nouvelle approche pour exprimer la production/consommation de chaleur et de matière d'une particule isolée. Cette approche consiste à exprimer la cinétique apparente de gazéification d'une particule de char sous pression partielle de H_2O , CO_2 ou O_2 , à l'aide d'une fonction simple qui prend en compte les phénomènes mis en jeu à l'échelle de la particule isolée.
- **Le chapitre V** présente une modélisation de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon de bois à l'aide du logiciel COMSOL[®]. Les équations de conservation, les termes sources et la prise en compte du tassement du lit sont décrits. Une étude de sensibilité et une confrontation du modèle aux résultats expérimentaux sont présentées et discutées. Enfin, une première exploitation du modèle apporte des informations nouvelles pour la compréhension de la zone de gazéification et l'optimisation de réacteur.

CHAPITRE I - CONTEXTE ET ENJEUX DE LA GAZEIFICATION DE BIOMASSE

« La science ne sert guère qu'à nous donner une idée de l'étendue de notre ignorance. »,

Félicité de Lamennais

CHAPITRE I - CONTEXTE ET ENJEUX DE LA GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE

I. LA VALORISATION DE LA BIOMASSE

I.1. PROBLEMATIQUE ENERGETIQUE ET ENVIRONNEMENTALE

A l'échelle mondiale, la demande énergétique n'a cessé d'augmenter depuis les années 70 conduisant à une utilisation accrue des énergies fossiles dont l'impact sur l'environnement est désormais perceptible.

En 1972, la demande mondiale en énergie primaire était de l'ordre de 6 Gtep. En 2008, elle est passée à plus de 12 Gtep (Figure I-1). Plusieurs facteurs sont à l'origine de cette augmentation, à savoir la croissance de la population mondiale (passage de 3,7 milliards à 6,5 milliards d'habitants entre 1970 et 2008 [1]), l'industrialisation et l'urbanisation. Par ailleurs, l'émergence récente de nouveaux pays industrialisés s'est traduite par une accélération de cette demande depuis 2001.

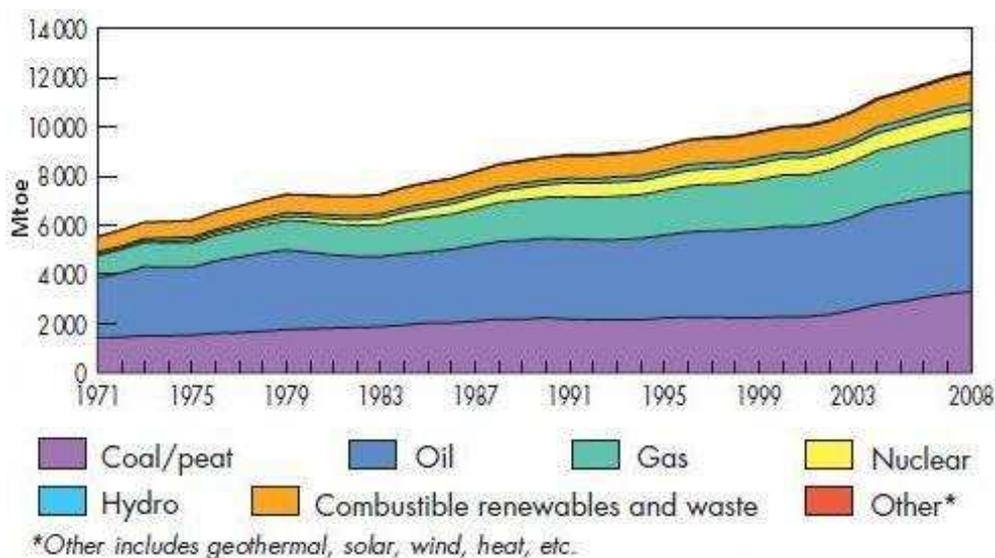
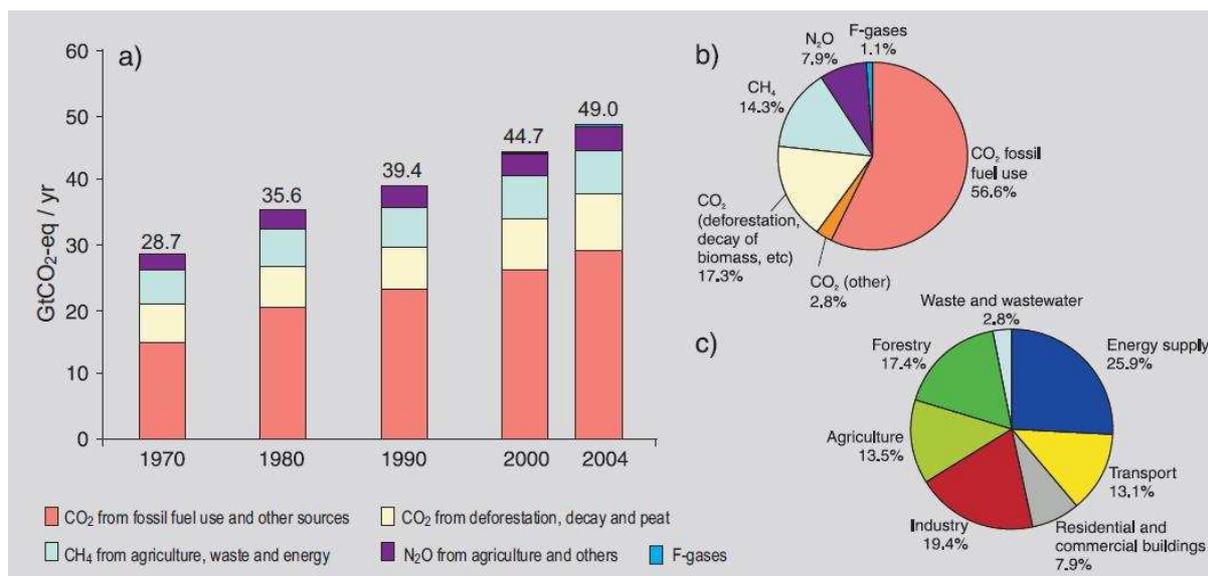


Figure I-1: Evolution de la demande en énergie primaire dans le monde [2]

Pour éviter une crise énergétique face à cette consommation croissante en énergie, l'Agence Internationale de l'Energie (AIE) préconise une nette réduction de la croissance de la demande énergétique pour passer de 2% par an (moyenne sur les 27 dernières années) à 0,7% par an [3].

En 2004, la consommation en énergie fossile (gaz, pétrole et charbon) représente 80% du mix énergétique total (Figure I-1) et est responsable de 57% des émissions de Gaz à Effet de Serre (GES). Entre 1970 et 2004, on a constaté une augmentation des GES de 70% pour atteindre 49 GtCO₂ (Figure I-2). A noter que le CO₂ représentait 60% de ces émissions ; le méthane et le protoxyde d'azote, dont le potentiel de réchauffement est respectivement 20 et 300 fois supérieur au CO₂, représentaient respectivement 14% et 8% des émissions de GES (en équivalent CO₂). Les secteurs de l'énergie, du transport et de l'industrie, qui sont de grands consommateurs d'énergie fossile, sont responsables de 60% des émissions.



a) Émissions annuelles de GES anthropiques dans le monde, 1970–2004. b) Parts respectives des différents GES anthropiques dans les émissions totales de 2004, en équivalent-CO₂. c) Contribution des différents secteurs aux émissions totales de GES anthropiques en 2004, en équivalent-CO₂.

Figure I-2: Emissions globales des gaz à effet de serre [4]

Selon de nombreuses études, l'augmentation de la concentration de gaz à effet de serre (GES) et d'aérosols dans l'atmosphère est la principale cause du changement climatique actuel. Ce dernier s'observe à différents niveaux. La hausse depuis 1850 des températures annuelles (~1°C), la fonte massive de la neige et de la glace, et l'élévation moyenne du niveau de la mer (50mm) sont les signes d'un réchauffement climatique sans équivoque (Figure I-3).

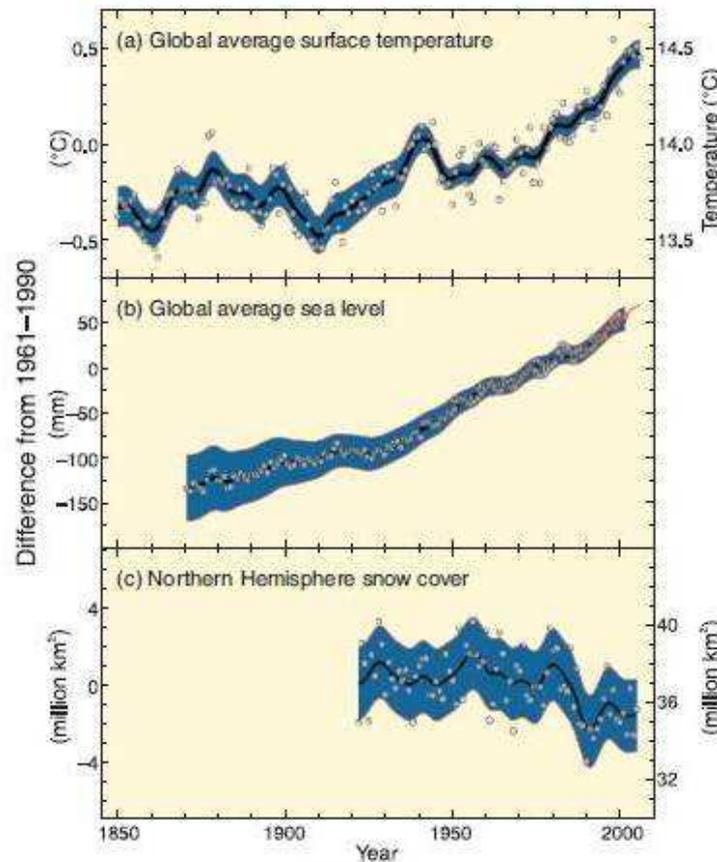


Figure I-3: Variations de la température et du niveau de la mer à l'échelle du globe et de la couverture neigeuse dans l'hémisphère Nord [4]

Selon le rapport d'un groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [4], les conséquences de ces modifications climatiques sur les systèmes naturels sont nombreuses et s'observent sur toute la planète, aussi bien au niveau terrestre que marin.

De nombreux pays ont donc initié une politique de lutte contre le réchauffement climatique. A l'échelle mondiale, le protocole de Kyoto (février 2005), propose une réduction de 8% des GES par rapport à 1990 d'ici 2012. Au niveau de l'union européenne, le Paquet Energie Climat (PECC) adopté en 2008 a pour objectif de faire réduire les GES de 20% par rapport à 1990 d'ici 2020. Au niveau national, la France a voté la loi du Grenelle 2 en 2010 dont les objectifs ambitieux sont de réduire la consommation énergétique de 38% et les émissions de GES de 50% par rapport à 1990 d'ici 2020.

Pour répondre à la demande énergétique mondiale et aux objectifs de réduction des GES, le recours aux Énergies Renouvelables (EnRs) combiné à une consommation raisonnable d'énergie est indispensable, d'autant plus qu'une pénurie de pétrole est prévue dans une 40^{aine} d'année.

Une "énergie renouvelable" est une source d'énergie se renouvelant rapidement par rapport à sa consommation afin qu'elle puisse être considérée comme inépuisable. Les EnRs sont issues de phénomènes naturels provoqués par le soleil (rayonnement), la lune (marée), le vent, ou la terre (géothermie). On distingue plusieurs types d'EnRs dont l'énergie éolienne, solaire, hydraulique,

géothermique et la biomasse. Parmi ces ENRs, seule la biomasse, issue du rayonnement solaire, permet le stockage de l'énergie.

I.2. LA BIOMASSE

I.2.1. Définition

De manière générale, la biomasse désigne tous les produits issus des organismes vivants tels que les plantes, les animaux, les insectes et les micro-organismes. Cependant, on constate que chaque domaine adopte sa propre définition.

Selon la directive européenne UE 2001/77/CE, dans le domaine de la valorisation énergétique, la biomasse désigne la fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (comprenant les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux.

I.2.2. Enjeux énergétique et environnemental

De par son potentiel de valorisation en chaleur, électricité et carburant, la biomasse se positionne naturellement comme l'une des solutions à la problématique énergétique évoquée précédemment. Ainsi, depuis une quinzaine d'années un grand nombre d'études tente d'estimer les quantités de biomasse destinées à la production énergétique qu'il serait possible de produire sur terre. La biomasse est souvent classée en différentes catégories :

- les résidus agricoles : pailles de blé, tourteaux de tournesol, pépins de raisin, balles de riz, tige de coton, jatropha, ... ;
- les cultures énergétiques dédiées : taillis à très courtes rotations (TTCR), miscanthus, plantations forestières ;
- le bois non traité : bois de bocage et d'élagage, déchets de scierie, sarments de vignes, ... ;
- les déchets organiques : déchets verts, effluents d'élevage, bois traités, boues de step, ...

Une revue bibliographique réalisée en 2002 [5] montre une grande disparité dans les estimations de biomasse potentiellement disponible à cause principalement de la méthodologie et des approximations des bases de données utilisées. Il en ressort que d'ici 2050, la quantité de biomasse potentiellement valorisable serait comprise entre 100 et 400 EJ.an⁻¹ soit entre 20 et 80% de la consommation actuelle en énergie primaire. Ces données restent tout de même très approximatives. Par exemple, une étude menée sur la quantité de biomasse au Brésil [6] estime un potentiel de 111 Mha disponible à partir des bases de données mondiales et des hypothèses standardisées contre 67 Mha à partir de données et d'hypothèses plus précises. Néanmoins, le potentiel de biomasse disponible dans le monde est significatif et susceptible de répondre en partie aux besoins énergétiques.

Pour lutter contre le réchauffement climatique évoqué en §I.1, la réduction des émissions de GES est primordiale. Dans ce contexte, l'avantage premier de la biomasse est un bilan carbone neutre dans la mesure où le CO₂ libéré lors de la conversion énergétique est réabsorbé par photosynthèse lors de la croissance de la plante.

Néanmoins, l'impact environnemental des filières de valorisation de biomasse n'est pas négligeable. Avant toute installation d'un procédé de valorisation, il convient de valider les impacts environnementaux à travers des études spécifiques comme par exemple l'Analyse de Cycle de Vie (ACV). Ces études ambitionnent à prendre en compte toutes les émissions du "berceau à la tombe" de la valorisation de la biomasse, comme par exemple : la culture, la récolte, le transport, la fabrication, la distribution, l'utilisation et le traitement des déchets.

I.2.3. Composition chimique

La biomasse lignocellulosique sèche est essentiellement composée de carbone (C), d'oxygène (O) et d'hydrogène (H), et à degré moindre d'azote (N) et de soufre (S). La concentration en ces éléments peut sensiblement varier d'un type de biomasse à un autre (Tableau I-1) mais l'ordre de grandeur reste identique : environ 50% de C, 40% de O, 6 % de H et <1,5% de N et S (%massique sur sec).

Tableau I-1 : Analyses élémentaires de différentes biomasses (en %massique sur sec)

Biomasse	C	H	O	N	S
Bois					
Eucalyptus	50,43	6,01	41,53	0,17	0,08
Ecorce de feuillus	50,35	5,83	39,62	0,11	0,07
Pin	52,30	5,80	38,76	0,2	0,03
Chêne	49,89	5,98	38,76	0,21	0,05
Résidus agricoles					
Paille de tournesol	44,62	5,10	37,15	1,10	0,11
Bagasse	46,95	5,47	40,95	1,71	0,09
Paille de riz	39,65	4,88	35,77	0,92	0,12
Balle de riz	38,68	5,14	37,45	0,41	0,05
Balle de coton	48,48	6,12	41,48	0,97	0,10
Fibre de noix de coco	50,29	5,05	39,63	0,45	0,16
Paille de maïs	46,91	5,47	42,78	0,56	0,04

Hormis les matières minérales, l'ensemble de ces éléments compose les trois polymères principaux de la biomasse lignocellulosique : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (*Figure I-4*).

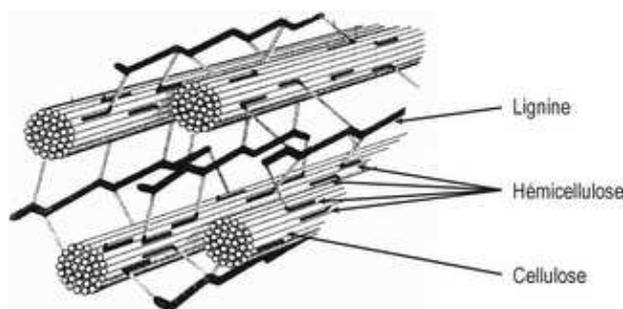


Figure I-4 : Les polymères constitutifs de la biomasse

Les proportions de chacun de ces polymères peuvent varier de manière considérable selon la biomasse considérée (*Tableau I-2*).

Tableau I-2 : Composition massique de divers types de biomasse lignocellulosique [7]

Biomasse	Cellulose (%sec)	Hémicellulose (%sec)	Lignine (%sec)
Herbe	30-50	15-40	5-20
Bagasse	40-55	25-40	5-25
Bois dur	40-50	20-30	15-30
Bois tendre	40-55	10-15	25-30
Résidus agricoles	30-40	10-40	10-30
Moyenne	40-60	20-40	10-25

Dans le domaine de la valorisation thermochimique, les teneurs en matières volatiles, cendres et carbones fixes et le pouvoir calorifique inférieur sont des caractéristiques importantes de la biomasse (Tableau I-3). Le pouvoir calorifique inférieur varie entre 15 et 20 MJ.kg⁻¹ selon le type de biomasse.

Tableau I-3 : Analyses immédiates de différentes biomasses (en % massique sur sec)

Biomasse	Matières volatiles	Carbone fixe (par différence)	Cendres
Bois			
Plaquette forestière	80,0	19,40	0,60
Sciure de pin	83,1	16,82	0,08
Ecorce de pin	73,0	25,28	1,72
Résidus agricoles			
Paille de blé	77,7	17,59	4,71
Graine de colza	79,2	17,94	2,86
Bagasse	77,58	17,13	5,29
Fibre de noix de coco	72,99	23,04	3,97
Pédoncles de coton	75,85	18,88	5,26

La teneur en humidité de la biomasse est également une donnée essentielle. De par ses propriétés hygroscopiques, la teneur en humidité de la biomasse est très sensible aux conditions de stockage (température et hygrométrie). Elle peut notamment dépasser les 50%mass. sur brut. Son impact sur les rendements énergétiques des procédés de valorisation est considérable.

I.3. LES VOIES DE CONVERSION DE LA BIOMASSE

Les trois grandes voies de conversion de la biomasse - biochimique thermochimique et physicochimique - sont présentées sur la *Figure I-5*.

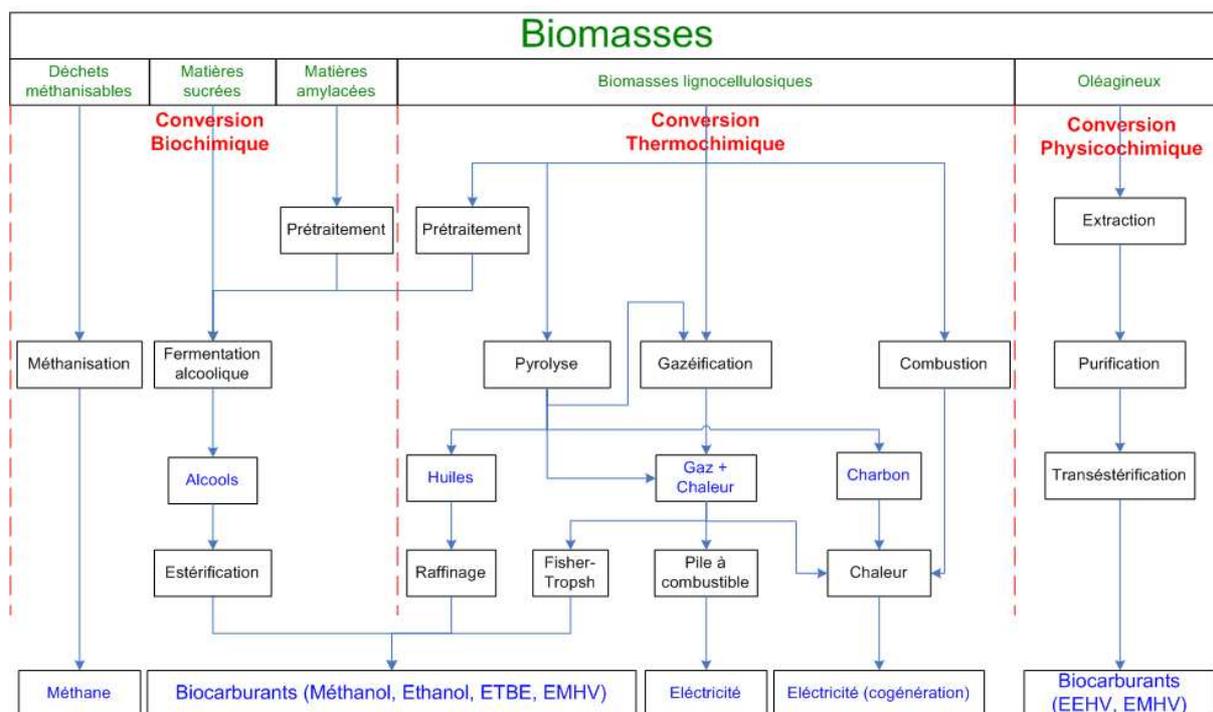


Figure I-5 : Les voies de valorisation de la biomasse

I.3.1. La conversion biochimique

La voie biochimique fait intervenir le monde du vivant, notamment les micro-organismes, dans le processus de transformation de la biomasse. On distingue trois procédés :

- (i) la méthanisation qui permet la production d'un biogaz riche en CH_4 (50 à 70%) et CO_2 , par fermentation de déchets humides (boues de step, lisier, fumier, etc..).
- (ii) la fermentation alcoolique de matières sucrées (betterave, cannes à sucre,..) ou amylacées (blé, maïs, sorgho,...) qui permet la production de biocarburants de 1^{ère} génération tels que le bioéthanol, l'éthyl-tertio-butyl-éther (ETBE) ou le biobutanol.
- (iii) la fermentation alcoolique de matières lignocellulosiques qui permet la production de biocarburant de 2^{nde} génération. Ce procédé nécessite, avant fermentation, une étape d'hydrolyse (enzymatique ou acide) de la biomasse pour libérer le glucose contenu dans la cellulose.

I.3.2. La conversion physicochimique

La conversion physicochimique permet la production de biodiesels tels que l'EMHV (Ester Méthylique d'Huile Végétale) et l'EEHV (Ester Etylique d'Huile Végétale). Pour ce faire, une première phase d'extraction par pressage des graines permet de récupérer l'huile végétale (arachide, colza, coprah, coton, palmier à huiles, soja, tournesol...). Ensuite, la synthèse du biodiesel est réalisée par la transestérification de l'huile avec un alcool (méthanol, éthanol).

I.3.3. La conversion thermochimique

La conversion de la biomasse par voie thermochimique regroupe plusieurs procédés basés sur le craquage des molécules sous l'effet de la chaleur. Selon les conditions opératoires de température, de pression et de concentration en réactif, la matière organique se dégrade en différents composés solides, liquides ou gazeux. Ainsi, l'énergie produite peut se retrouver sous la forme de biocarburants de 2nde génération (éthanol, méthanol, ETBE et EMHV), d'électricité (PAC - Pile à combustible, MAG - moteur à gaz, TAG - Turbine à gaz et MCI –Moteur à combustion interne) et de chaleur. On distingue trois transformations différentes :

(i) La combustion produit directement de la chaleur (énergie thermique) par oxydation complète de la biomasse. Les produits de la combustion sont des solides inertes (mâchefers et cendres) et un gaz chaud incombustible (fumée). Pour la production d'électricité, l'énergie calorifique des fumées de combustion est convertie en électricité au moyen d'un cycle de Rankine par exemple.

(ii) La pyrolyse dégrade la biomasse uniquement sous l'effet de la chaleur. Trois phases sont récupérées : une fraction gazeuse non condensable, une fraction liquide appelée huile de pyrolyse et une fraction solide (charbon). Les proportions de chaque produit sont très sensibles aux conditions opératoires (température, vitesse de chauffe, temps de séjour) et aux types de réacteurs. Ils vont dépendre des objectifs industriels.

(iii) La gazéification consiste en une transformation thermochimique de la biomasse en présence d'un gaz réactif (O_2 , CO_2 , H_2O) pour obtenir un mélange gazeux riche en hydrogène et monoxyde de carbone.

II. LA GAZEIFICATION DE LA BIOMASSE

II.1. LES ETAPES DE LA GAZEIFICATION

Le procédé de gazéification met en jeu un ensemble de transformations thermochimiques qui peut se décomposer en plusieurs étapes unitaires : séchage et pyrolyse de la biomasse, oxydation des matières volatiles, craquage et reformage des goudrons, et gazéification du char. Ces étapes sont détaillées ci-dessous.

II.1.1. Le séchage

Les biomasses ont généralement un taux d'humidité supérieur à 10% (massique sur base humide). De ce fait, une étape de séchage intervient au sein même du réacteur de gazéification, pendant la montée en température.

Cette étape est d'autant plus énergivore que le taux d'humidité est élevé et va, par conséquent, influencer considérablement le procédé de gazéification et notamment les rendements énergétiques.

Par ailleurs, la vapeur d'eau produite joue un rôle important car elle constitue un réactif pour les étapes ultérieures de reformage des gaz et de gazéification du char.

Dans le cas de biomasse très humide (>30%), un séchage préalable en amont du procédé est nécessaire afin d'abaisser le taux d'humidité à une teneur acceptable pour le réacteur de gazéification.

II.1.2. La pyrolyse

Pendant l'étape de pyrolyse, la biomasse est chauffée sous atmosphère inerte jusqu'à une température de l'ordre de 500°C. Ainsi, les divers constituants de la biomasse se dégradent à différents niveaux de température :

- entre 200°C et 350°C, les hémicelluloses ;
- entre 250 et 400°C, les celluloses ;
- entre 200 et 500°C, la lignine.

Des matières volatiles et un résidu poreux carboné (le char) sont ainsi produits. Les matières volatiles regroupent des gaz incondensables (essentiellement CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆) et des gaz condensables (vapeur d'eau et goudrons).

Les goudrons sont des composés organiques, condensables à des températures inférieures à 300-400°C. On distingue trois grands types de goudrons [8] :

- les goudrons primaires (furane, furfural, levoglucosane) qui sont issus de la première décomposition des celluloses, des lignines et des hémicelluloses (pyrolyse) ;
- les goudrons secondaires (phénol, pyridine) qui proviennent de la conversion des goudrons primaires ;
- les goudrons tertiaires constitués d'aromatiques alkylés, d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), de naphthalènes, de fluoranthènes, et de chrysènes, qui sont issus de la conversion des goudrons secondaires.

II.1.3. L'oxydation des matières volatiles

Durant cette étape, les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse sont oxydées grâce à un apport d'air (ou d'oxygène) générant ainsi la majeure part de l'énergie nécessaire au procédé de gazéification.

II.1.4. Le craquage et reformage des goudrons

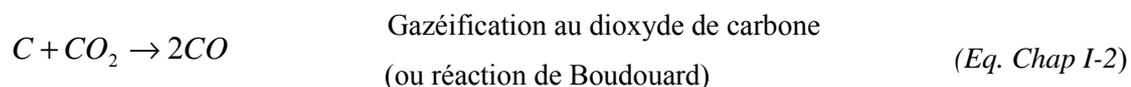
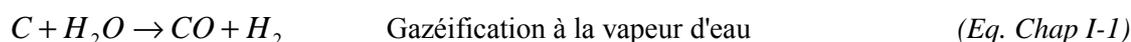
La présence de goudrons pose problème lors de la valorisation du gaz de synthèse dans les moteurs (encrassement, corrosion), et dans les procédés de synthèse de biocarburant (empoisonnement des catalyseurs) : leur élimination est nécessaire. La dégradation de ces goudrons peut être réalisée in situ ou en aval du procédé.

Sous l'effet de la température, les goudrons (molécules lourdes) se fractionnent en molécules plus légères : on parle de craquage. Le craquage homogène des goudrons se déroule en phase gazeuse et à des températures élevées (>1200°C). Le craquage hétérogène est réalisé au contact d'un solide (catalyseur ou char) à des températures plus faibles (700-1000°C).

Le reformage est un autre processus de conversion des goudrons. Sous l'effet de la température (>1000°C), les molécules de goudrons réagissent avec la vapeur d'eau pour former du CO et de l'H₂. Si l'agent réactionnel est le CO₂, on parle alors de reformage à sec des goudrons.

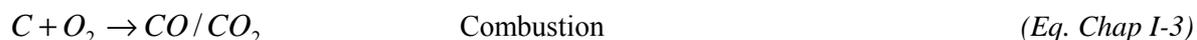
II.1.5. La gazéification hétérogène du char

La vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, issus des étapes précédentes réagissent avec le carbone du char selon les deux principales réactions hétérogènes suivantes :

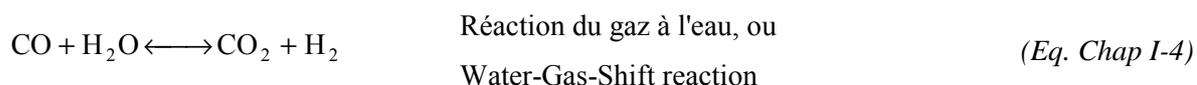


Ces réactions sont endothermiques et permettent la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone.

L'oxygène résiduel de l'étape d'oxydation des matières volatiles réagit avec le carbone pour apporter de l'énergie au procédé.



Par ailleurs, il existe d'autres réactions qui ont lieu en phase homogène et qui contrôlent la composition finale du gaz de synthèse, notamment :



II.2. LES PROCÉDES DE GAZEIFICATION

Les étapes présentées dans le §II.1 peuvent se dérouler en parallèle ou en série selon le procédé de gazéification considéré. Trois grands types de réacteurs ont été développés :

- les réacteurs à lit fixe ;
- les réacteurs à lit fluidisé ;
- les réacteurs à lit entraîné.

II.2.1. Les réacteurs à lit fixe

Dans ces réacteurs, la biomasse forme un lit dense qui se déplace verticalement par gravité dans le réacteur. Les différents types de réacteurs à lit fixe dépendent de la direction de l'écoulement des gaz par rapport à celui du lit de charbon. On distingue des réacteurs à lit fixe contre-courant (updraft) et co-courant (downdraft). Lorsque la gazéification de la biomasse est réalisée dans au moins deux réacteurs distincts, on parle alors de réacteur étagé.

II.2.1.1 Les réacteurs à contre-courant (updraft)

Dans les réacteurs à contre-courant (Figure I-6), la biomasse descend dans le réacteur par gravité tandis que le gaz réactif est introduit par le bas et remonte à "contre-courant" le long du réacteur. Du bas vers le haut, il y a d'abord une zone d'oxydation permettant d'apporter l'énergie au procédé, puis une zone de gazéification hétérogène (appelé aussi zone de réduction) où le CO et le H₂ sont produits. Les produits gazeux s'échappent à travers la zone de pyrolyse et de séchage en y transférant une partie de leur énergie thermique. Un rendement thermique élevé est donc atteint puisque les gaz quittant le réacteur sont déjà refroidis, leur énergie ayant servi à chauffer et sécher la biomasse. Par contre, l'agencement des différentes zones est défavorable à la qualité du gaz de synthèse. Des taux en goudrons élevés sont observés ($\approx 100 \text{ g.Nm}^{-3}$), ce qui rend ces procédés à contre-courant inadaptés au couplage direct avec un moteur à gaz pour la production d'électricité. Un post-traitement (thermique ou chimique) des gaz est indispensable pour abaisser la teneur en goudrons en dessous des limites acceptables des moteurs ($< 50 \text{ mg.Nm}^{-3}$).

II.2.1.2 Les réacteurs à co-courant (downdraft)

Dans les réacteurs à co-courant (Figure I-6), la biomasse et les gaz s'écoulent dans la même direction, à savoir de haut en bas. La biomasse est d'abord séchée puis pyrolysée. Dans la zone d'oxydation, les matières volatiles sont oxydées par l'air (ou l'oxygène) entrant et craquées thermiquement sous l'effet des hautes températures ($\approx 1200^\circ\text{C}$). Dans la zone de réduction, le char généré lors de la pyrolyse est gazéifié et produit le gaz de synthèse qui quitte le réacteur par le bas. Les hautes températures des gaz quittant le réacteur sont à l'origine des faibles rendements thermiques observés. Il est donc important que cette énergie soit valorisée en aval du procédé. L'avantage principal de cette technologie reste la production d'un gaz à faible teneur en goudrons de l'ordre de 1 g.m^{-3} . C'est pourquoi les réacteurs à co-courant sont plus intéressants pour la production d'électricité.

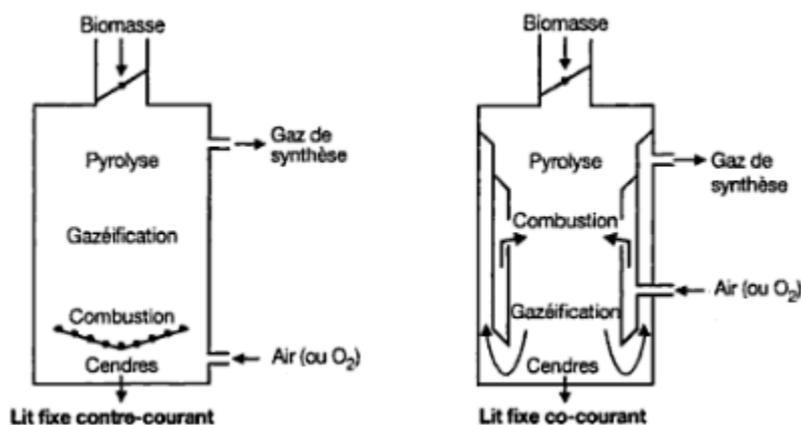


Figure I-6 : Principe d'un gazéifieur à contre-courant et à co-courant [9]

II.2.1.3 Les réacteurs étagés

Le principe du réacteur étagé dérive de celui du gazéifieur à co-courant, mais contrairement à ce dernier, les deux étapes principales de pyrolyse et gazéification du char sont réalisées dans deux réacteurs distincts. De plus amples précisions seront apportées dans la suite de ce chapitre (§III.1) car ce type de réacteur constitue l'objet d'étude de la thèse.

II.2.2. Les réacteurs à lit fluidisé

Les réacteurs à lit fluidisés sont généralement adaptés à des installations de grande puissance (>10MWth). Dans ces procédés, la biomasse est maintenue en suspension dans le réacteur à l'aide d'un écoulement gazeux ascendant. La fluidisation du lit de biomasse est assurée par un matériau fluidisant (sable, dolomite, alumine). Celle-ci favorise les échanges thermiques et massiques entre le gaz et les particules de biomasse. Les vitesses de réaction sont ainsi plus élevées que dans les procédés à lit fixe. A l'échelle du réacteur, les différentes étapes de la gazéification se déroulent en parallèle. Cependant, les niveaux de température sont limités à 900-950°C en raison de problèmes d'agglomération des particules, de fusion des cendres et d'attrition du matériau fluidisant. Ces faibles températures favorisent malheureusement la production de goudrons, exigeant la mise en œuvre d'un post-traitement complexe du gaz de synthèse.

II.2.2.1 Les réacteurs à lit fluidisé dense ou "Bubbling Fluidised Bed"

Dans les réacteurs à lit fluidisé dense (Figure I-7-a), la vitesse de fluidisation est relativement faible (1-2 m.s⁻¹) pour permettre le brassage des particules sans les entraîner hors du lit. Ces réacteurs souffrent d'un manque de souplesse vis-à-vis de l'étalement granulométrique de la biomasse. Une calibration de la taille des particules est en effet nécessaire pour garantir un temps de séjour régulier pour une bonne conversion de la biomasse. Par ailleurs, le rendement final du procédé est très sensible aux variations de perte de charge générées par le lit fluidisé. En effet, ces variations affectent la vitesse

d'écoulement du gaz à travers le lit fluidisé : si des vitesses élevées sont atteintes, une partie de la biomasse peut être entraînée hors du réacteur.

II.2.2.2 Les réacteurs à lit fluidisé circulant ou "Circulating Fluidised Bed"

Dans ces réacteurs (Figure I-7-b), la vitesse de fluidisation est plus élevée ($4-6 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), si bien qu'une partie des particules du lit est entraînée hors du réacteur. Un cyclone permet de séparer la phase solide de la phase gazeuse, pour la faire ensuite re-circuler dans le lit. Ainsi, la biomasse bénéficie d'un temps de séjour plus long que dans les réacteurs à lits fluidisés denses ce qui permet d'atteindre une meilleure conversion. De plus, le procédé à lit fluidisé circulant dispose d'une plus grande tolérance vis-à-vis de l'étalement granulométrique et des variations de perte de charge. Pour ces raisons, la plupart des procédés développés à l'échelle industrielle sont basés sur le principe du lit fluidisé circulant. Le taux de goudrons dans le gaz de synthèse est comparable à celui des lits fluidisés denses.

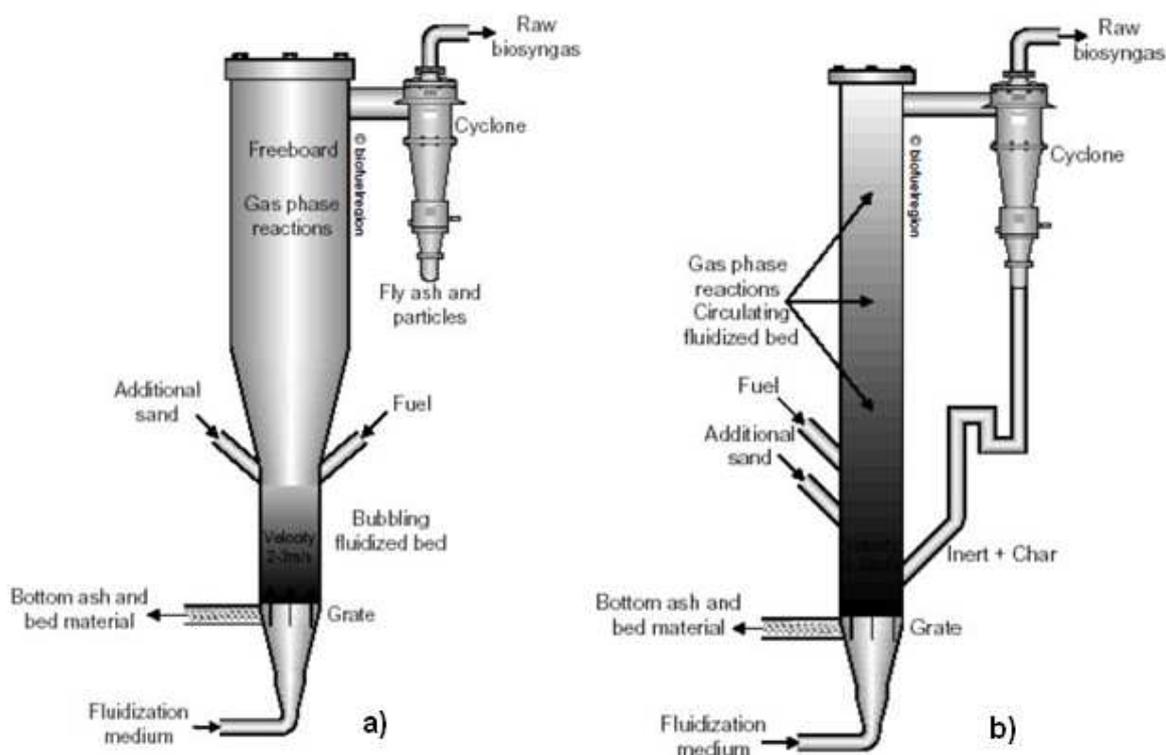


Figure I-7 : Principe d'un gazéifieur en lit fluidisé dense a) ou circulant b)

II.2.2.3 Les réacteurs à lit fluidisé sous pression

Dans les installations de grosse puissance ($> 5\text{MWe}$) où la valorisation du gaz est envisagée dans une turbine à gaz, les lits fluidisés sous pression permettent de produire un gaz de synthèse directement à la pression de la chambre de combustion de la turbine. Ces hautes pressions permettent également d'atteindre des puissances plus élevées des installations en minimisant l'encombrement.

II.2.3. Les réacteurs à lit entraîné

Les réacteurs à lit entraîné sont aujourd'hui les plus pertinents pour la production de biocarburants en raison de la qualité des gaz produits. Néanmoins, cette technologie requiert un prétraitement spécifique de la biomasse tel que : broyage (<1mm), torréfaction et broyage, ou pyrolyse flash (production d'huiles). Ainsi conditionnée, la biomasse est injectée en partie haute du réacteur et mélangée au gaz réactif (oxygène et vapeur d'eau). Des niveaux de température élevés (> 1300°C) sont nécessaires au vue du faible temps de séjour (quelques secondes) des particules, et permettent d'obtenir un gaz propre grâce à un craquage thermique efficace des goudrons. Cette technologie présente néanmoins l'inconvénient de former des suies (particules solides composées essentiellement de carbone) lors des réactions d'oxydation des goudrons. Ces réacteurs mettent en jeu des pressions comprises entre 20 et 60bars.

II.2.4. Conclusion

Au regard des différentes technologies présentées, le choix d'un type de procédé de gazéification est complexe. En effet, de nombreux aspects techniques et économiques doivent être considérés et en particulier :

- la puissance d'installation souhaitée (les procédés à lit fixe sont en général plus adaptés aux petites puissances <5 MWth) ;
- le type de combustible et ses caractéristiques telles que l'humidité, la granulométrie, le PCI et le taux de cendres ;
- la valorisation finale (chaleur, électricité, biocarburant) qui impose des exigences en termes de qualité du gaz de synthèse (goudrons, fines) et de sa composition.

III. POSITIONNEMENT DE LA THESE

III.1. LE PROCÉDE ETAGE

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse visent le développement des procédés de gazéification de type “lit fixe étagé”.

Dans ces procédés, les étapes de pyrolyse, d’oxydation/craquage homogène des matières volatiles, et de gazéification du char se déroulent dans trois zones et deux réacteurs distincts (Figure I-8).

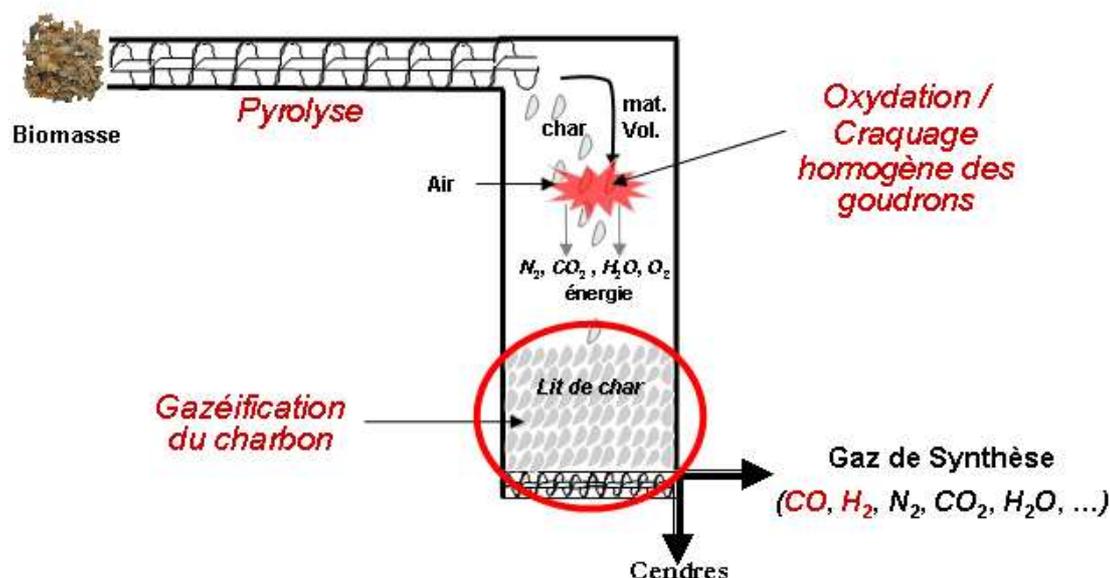


Figure I-8 : Schéma de principe de la gazéification étagée

Dans le réacteur de pyrolyse, la biomasse est séchée et pyrolysée pour produire du char, des matières volatiles et de la vapeur d’eau. La température finale d’environ 400-500°C est atteinte soit par oxydation d’une fraction de la biomasse, soit par chauffage externe des parois. Le char produit tombe dans le second réacteur pour constituer un lit fixe continu.

Dans la zone d’oxydation, les matières volatiles sont en grande partie oxydées (injection d’air) pour produire l’énergie nécessaire au procédé. Les hautes températures dans cette zone (>1300°C) permettent le craquage homogène des goudrons résiduels.

Dans la zone de gazéification, les gaz chauds traversent le lit de char à une température d’entrée de l’ordre de 1000-1100°C. Le CO_2 et la vapeur d’eau présents dans les gaz d’attaque résultent des étapes de séchage, de pyrolyse et d’oxydation. Leurs teneurs importantes favorisent les deux réactions hétérogènes de gazéification : la vapogazéification et la réaction de Boudouard. Ces réactions (Eq. Chap I-1 et Eq. Chap I-2) permettent la conversion du carbone du char en un gaz combustible riche en CO et H_2 . Le résidu solide (carbone non converti et cendres) est évacué en bas du réacteur.

L'atout majeur de cette technologie est que la teneur en goudrons dans le gaz produit est faible ($< 20 \text{ mg.Nm}^{-3}$). En effet, les hautes températures dans la zone d'oxydation favorisent la conversion des goudrons par oxydation, craquage thermique et reformage. Cet atout facilite l'épuration du gaz combustible avant sa valorisation dans un moteur pour la production d'électricité.

Cependant, la technologie est encore récente et présente des verrous qui freinent son développement sur le marché de l'énergie, en particulier :

- le manque de souplesse vis-à-vis de la biomasse d'alimentation. Certaines biomasses ne peuvent être valorisées à cause de leur faible granulométrie ou densité ;
- la conversion incomplète de la biomasse en gaz combustible. Le taux de conversion du carbone est à priori compris entre 95 et 98% dans les meilleures installations.

III.2. LA GRANULATION POUR LA VALORISATION DE NOUVELLES BIOMASSES

Les plaquettes forestières constituent la biomasse de référence des procédés étagés. En effet, cette technologie souffre d'un manque de souplesse vis-à-vis des combustibles de faibles granulométries telles que la paille de blé ou la balle de riz. Hors, ces coproduits issus de l'industrie agroalimentaire présentent un gisement disponible très important.

La difficulté pour valoriser des biomasses de faible granulométrie provient de la perte de charge engendrée par le lit fixe de charbon dans la zone de gazéification. Pour des conversions élevées, le lit se concentre en petites particules et en cendres : sa perméabilité diminue et provoque une augmentation de la perte de charge. Si cette dernière devient trop importante, des passages préférentiels vont alors se former au sein du lit : les gaz réactifs traversent le lit directement en limitant leur contact avec le char. Ce phénomène, aussi appelé "channeling" (ou renardage), pose problème car il provoque une chute de la conversion du char et de la qualité du gaz de synthèse.

Pour éviter la formation de passages préférentiels, la conduite du procédé est réalisée en régulant la perte de charge. Lorsque celle-ci augmente dans le réacteur de gazéification, un système de contrôle-commande évacue les résidus (décendrage) qui se sont accumulés en bas du lit. Ces résidus sont essentiellement constitués de fines et de cendres, et leur évacuation permet de faire chuter la perte de charge du réacteur. Cette régulation imposée par la perte de charge pose problème pour la valorisation de biomasses de faibles granulométries. Dans le cas de charbon de plaquettes forestières, la grande taille des particules permet de former un lit de perméabilité élevée. La perte de charge étant relativement faible, le décendrage peut se faire à un taux de conversion élevé ($> 98\%$). Mais pour des biomasses de faible granulométrie (balles de riz, pailles de blé), la perméabilité du lit étant déjà faible au départ, le décendrage est réalisé à des niveaux de conversion inférieurs à ceux des charbons de plaquettes forestières.

Face à cette problématique, nous pensons que la granulation est une solution pertinente car elle permet la production de particules de taille supérieure ($> 6\text{mm}$) et de faible étalement granulométrique (milieu monodispersé) : ces caractéristiques améliorent la perméabilité du lit.

De plus l'utilisation des granulés présente de nombreux autres avantages malgré leur coût de production, et notamment :

- une amélioration des propriétés de la matière première vis-à-vis du process (faible humidité, isotropie) ;
- un transport et une alimentation dans le réacteur facilités grâce à la surface lisse, la rigidité et les dimensions standards des granulés [10].
- une minimisation des impacts négatifs de certaines caractéristiques du combustible (teneur en matières minérales, en alcalin, en composés soufrés ou azotés, ..) par le mélange de biomasses.

III.3. LA ZONE DE GAZEIFICATION DU CHARBON EN LIT FIXE : UNE ETAPE CLEF DU PROCEDE

La zone de gazéification du charbon, à l'origine des verrous cités précédemment, est très complexe. Elle consiste en l'écoulement d'un gaz réactif à $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ à travers un lit fixe de charbon en mouvement (Figure I-9). Le lit fixe est initialement composé de Carbone Fixe (CF), de Matières Volatiles résiduelles (MV) et à un degré moindre de cendres. Le gaz issu de l'étape d'oxydation/craquage homogène des goudrons est composé majoritairement de CO_2 , H_2O , O_2 , N_2 et d'une faible quantité de goudrons ($< 0,1\%$). Les teneurs de chaque composé dans les gaz et dans le solide sont extrêmement difficiles à estimer car elles résultent de l'ensemble des transformations précédentes et de la nature de la biomasse.

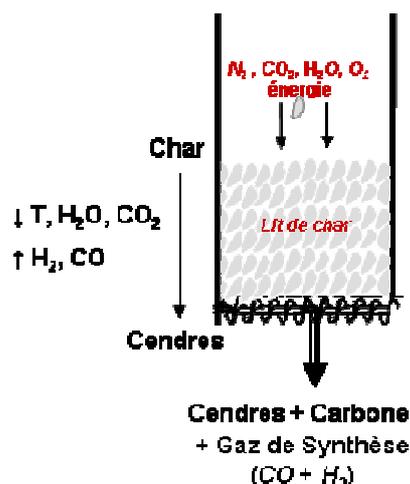


Figure I-9 : Schéma de la zone de gazéification du char

Le gaz réactif (CO_2 , H_2O , O_2) attaque le lit de charbon à une température d'entrée de l'ordre de 1100°C . Le lit est le siège de réactions chimiques endothermiques et exothermiques, hétérogènes et

homogènes. La température et la concentration des réactifs et goudrons diminuent le long du réacteur alors que la concentration des espèces constitutives du gaz de synthèse (H_2 , CO) augmente. Dans ce milieu poreux réactif, les profils de température et de concentration sont contrôlés par les cinétiques chimiques d'une part et les mécanismes de transferts thermiques et massiques au sein du lit et de chaque particule d'autre part. L'hydrodynamique agit également sur les échanges gaz/solide.

Le phénomène de tassement du lit de charbon, qui se traduit par une diminution de la vitesse de déplacement des particules, joue un rôle essentiel sur le temps de séjour et la conversion du charbon ainsi que sur la perte de charge dans le lit fixe. Les causes du tassement sont :

- la réduction de la taille des particules due aux réactions hétérogènes qui consomment de la matière carbonée ;
- la fracturation et l'ablation en surface des particules à des taux de conversion élevés, ceci en raison de l'augmentation de leur porosité ;
- la fracturation des particules en raison de l'augmentation de la pression statique due au poids du lit ;
- le réarrangement des particules lors de leur déplacement.

IV. OBJECTIFS DE LA THESE

Les connaissances accumulées en gazéification sont en majorité issues du savoir-faire industriel. Les phénomènes physicochimiques, hydrodynamiques et mécaniques mis en jeu à l'échelle d'un lit fixe continu sont en réalité très peu connus. Ainsi, l'enjeu scientifique de ces travaux menés par le CIRAD, l'EMAC et le CREED est d'accéder à une compréhension fine de cette zone, en vue d'améliorer les performances du procédé en termes de composition du gaz de synthèse et de conversion du charbon pour différents types de biomasse.

Pour répondre aux enjeux industriels et scientifiques, deux études expérimentale et numérique ont été menées à l'échelle du lit fixe continu. En parallèle, à l'échelle de la particule isolée, une méthodologie a été développée pour accéder aux cinétiques apparentes des réactions hétérogènes mises en jeu. Ces travaux ont été réalisés sur un même charbon biomasse – le pin maritime – sous forme de plaquettes forestières d'une part et sous forme de granulés d'autre part.

L'étude expérimentale repose sur le réacteur CFiB (Continuous Fixed Bed) du CIRAD qui reproduit précisément la zone de gazéification du charbon [11]. Dans un premier temps, l'objectif est d'améliorer le potentiel d'étude du dispositif en développant une méthode fiable pour établir des profils de conversion du charbon, de densité du lit et de vitesse des particules. Ensuite, l'étude expérimentale a pour objectif d'établir des cartographies précises des grandeurs physiques au sein du lit en vue :

- de comparer le comportement du charbon de granulés et du charbon de plaquettes forestières issus du pin maritime ;
- de déterminer la contribution des principales réactions sur la consommation et la production de matière et de chaleur ;
- de déterminer l'impact des conditions opératoires ;
- d'identifier les principaux phénomènes qui contrôlent le tassement du lit.

L'objectif de la thèse au niveau modélisation est de décrire les phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit en vue de localiser les réactions dans le lit et de déterminer les phénomènes qui contrôlent la zone de gazéification. L'objectif à terme est de développer un outil de prédiction et d'optimisation des réacteurs industriels à lit fixe continu. Ainsi, nous avons développé un modèle de gazéification du lit fixe continu sous le logiciel de modélisation COMSOL[®], en intégrant notamment le tassement du lit, et la cinétique apparente de conversion des particules. La détermination de la cinétique apparente d'une particule, fonction des conditions opératoires et des caractéristiques de la biomasse, constitue en soi un des objectifs intermédiaires de la thèse.

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

*« La perfection est atteinte, non pas lorsqu'il n'y a plus rien à ajouter, mais lorsqu'il n'y a plus rien à retirer. »
Saint-Exupéry*

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

I. INTRODUCTION

Lors de sa gazéification, le lit est le siège de nombreux phénomènes liés par des couplages forts : transferts de chaleur et de matière, réactions chimiques, écoulement gazeux et écoulement de solide. La compréhension de ces phénomènes nécessite la prise en compte de deux échelles d'études :

- (i) une étude à l'échelle de la particule, qui permet de décrire l'évolution de la cinétique apparente (vitesse de conversion) et morphologique (taille et porosité) d'une particule de charbon au cours de son déplacement dans le lit ;
- (ii) une étude à l'échelle du lit fixe, qui permet de décrire l'évolution des grandeurs physiques le long du lit de charbon.

Ainsi, la première partie de ce chapitre est consacrée à la cinétique de gazéification d'une particule de charbon. Nous présentons d'une part les différents régimes de conversion (chimique, diffusifs externe et interne) ainsi que la façon dont ils sont pris en compte dans les modèles de particules. D'autre part, les paramètres qui influencent la cinétique apparente (conditions opératoires, propriétés de la biomasse) sont discutés.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous décrivons le comportement du lit de charbon lors de sa gazéification en s'appuyant sur les études expérimentales existantes et sur la modélisation des phénomènes mis en jeu.

II. CINÉTIQUE DE GAZEIFICATION D'UNE PARTICULE DE CHARBON ISOLEE

II.1. LES REACTIONS ET MECANISMES

II.1.1. Les réactions chimiques

Lors de la gazéification d'une particule de charbon, deux types de réactions chimiques sont mis en jeu : des réactions hétérogènes (solide-gaz) et des réactions homogènes (gaz-gaz).

Les réactions hétérogènes permettent la conversion du carbone solide en gaz (H_2 , CO et CO_2) sous l'action d'un réactif oxydant (O_2 , H_2O et/ou CO_2). Les trois principales réactions sont :

- la gazéification à la vapeur d'eau ($\Delta H^{298} = 131,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



- la gazéification au dioxyde de carbone ($\Delta H^{298} = 172,34 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



- la combustion ($\Delta H^{298} = -393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$)



Parmi ces réactions, la gazéification à la vapeur d'eau contribue majoritairement à la production du gaz de synthèse. Sa cinétique intrinsèque est 2 à 5 fois plus rapide [12-20] que celle de la réaction de gazéification à au CO_2 [19-23].

Bien que la combustion du char soit intrinsèquement la plus rapide (environ 50 fois plus rapide que la gazéification à la vapeur d'eau), sa contribution à la conversion de carbone reste faible. En effet, il y a peu d'oxygène résiduel dans la zone de gazéification et le ratio C/O_2 est largement plus élevé que les ratios $\text{C}/\text{H}_2\text{O}$ et C/CO_2 .

Le carbone peut également être converti en méthane par la réaction de méthanation ($\Delta H^{298} = -74,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

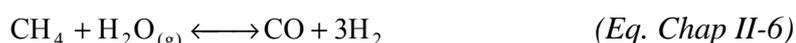


Cependant, cette réaction ne joue un rôle significatif qu'à des pressions élevées [24-26].

Par ailleurs, des réactions homogènes ont lieu entre les produits des réactions hétérogènes et jouent un rôle majeur dans la composition finale du gaz de synthèse. La principale d'entre elles, est la réaction du gaz à l'eau – Water Gas Shift reaction (WGS) ($\Delta H^{298} = -41,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$) :



La réaction de reformage du méthane ($\Delta H^{298} = 206,12 \text{ kJ.mol}^{-1}$) peut également intervenir également dans la composition du gaz :



II.1.2. Les mécanismes mis en jeu dans les réactions hétérogènes

Les réactions hétérogènes ont lieu dans la matrice carbonée de la particule de charbon, plus précisément sur les atomes de carbone disponibles et accessibles, aussi appelés "sites actifs". De part la structure poreuse du char, plusieurs mécanismes successifs (*Figure II-1*) interviennent lors des réactions hétérogènes [24-27] :

1. diffusion/convection des réactifs dans la couche de gaz entourant la particule (transferts externes) ;
2. diffusion interne du gaz dans la matrice poreuse de la particule (transferts internes) ;
3. adsorption du gaz à la surface des pores ;
4. réactions chimiques entre le carbone et le gaz oxydant (réactions de surface) ;
5. désorption des gaz produits de la surface vers les pores ;
6. diffusion interne des gaz produits à travers la particule ;
7. diffusion/convection des gaz produits à la surface de la particule vers le milieu ambiant.

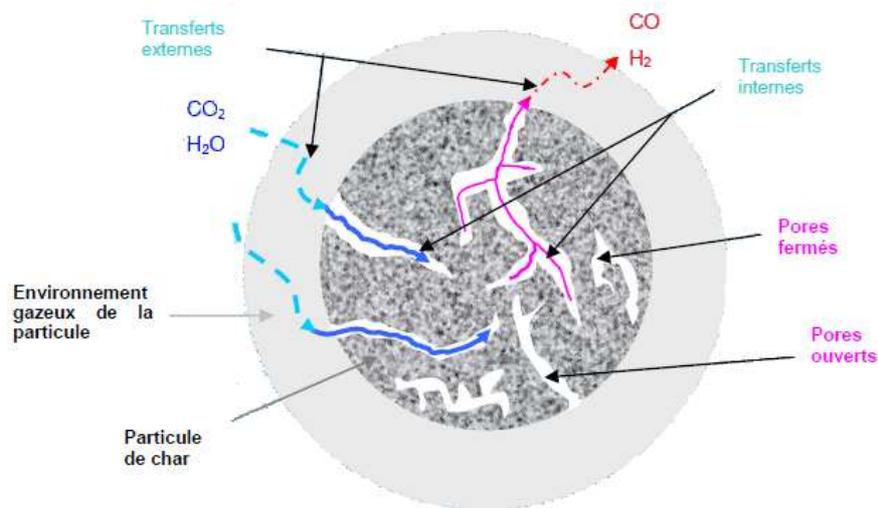


Figure II-1 : Mécanismes mis en jeu lors de la gazéification d'une particule de char

Ces étapes conditionnent la cinétique apparente de gazéification d'une particule de char. On peut parler de cinétique chimique pour les étapes 3, 4, et 5 et de cinétique physique pour les étapes 1, 2, 6 et 7. Le processus de gazéification d'une particule est donc la résultante d'un couplage fort entre phénomènes chimiques (adsorption, désorption et réactions chimiques) et phénomènes physiques (transferts de chaleur et de matière). Globalement, la cinétique chimique sera fonction de plusieurs paramètres tels que le nombre de sites actifs disponibles, la composition de l'atmosphère réactive et la température au sein de la particule. La composition et la vitesse d'écoulement de l'atmosphère réactionnelle, la structure morphologique (porosité, tortuosité, distribution de la taille des pores) et la géométrie (taille, forme) de la particule vont jouer un rôle plus ou moins important sur la cinétique physique.

Plusieurs investigations ont été menées en vue de comprendre le déroulement et l'influence de ces sept étapes sur la cinétique globale. Finalement, la plupart des auteurs ont postulé l'existence de trois zones (ou régimes de température) dans lesquelles une ou plusieurs de ces étapes contrôlent la cinétique apparente. Cette théorie classique dite « théorie des trois zones » a été largement acceptée par les

chercheurs et est aujourd'hui reprise dans plusieurs études pour interpréter les données expérimentales [22, 28-32]. Les différentes zones sont illustrées sur la *Figure II-2*.

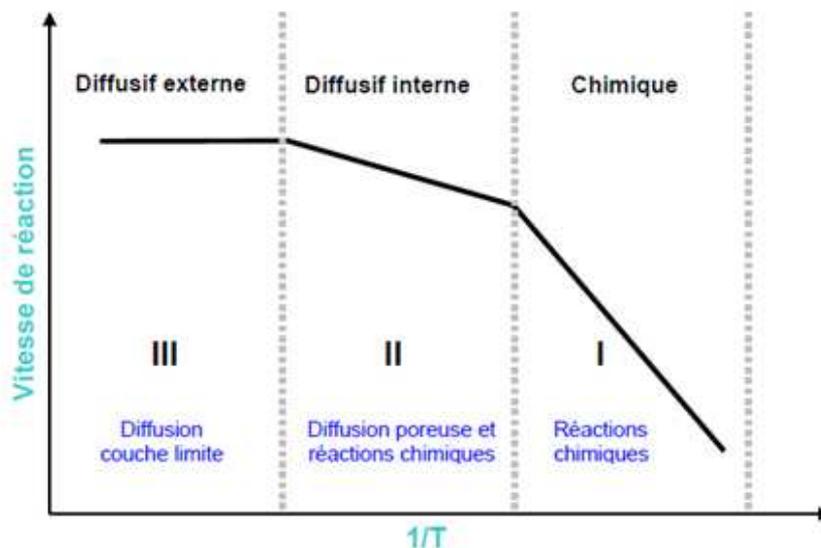


Figure II-2 : Les différents régimes d'une réaction hétérogène [40]

A faible température (zone I), la vitesse des réactions chimiques est lente comparée à celle des phénomènes de diffusion (interne et externe). La cinétique chimique (étapes 3, 4 et 5) contrôle donc la vitesse apparente de la réaction. On parle alors de *Régime I* ou de *régime chimique*.

A température élevée (zone III), la vitesse des réactions chimiques est très rapide comparée à celle du transport des réactifs vers la surface de la particule. Une augmentation de la température n'augmente plus la cinétique globale des réactions. Ici, ce sont les phénomènes de transports externes (étapes 1 et 7) qui contrôlent la réaction. On parle alors de *Régime III* ou de *régime diffusif externe*.

A des températures intermédiaires (zone II), la cinétique est contrôlée à la fois par la diffusion/conduction dans la matrice carbonée (étapes 2 et 6) et par les réactions chimiques (étapes 3, 4 et 5). On parle de *Régime II* ou de *régime diffusif interne*.

Dans le cas de la gazéification d'un lit de charbon, nous avons vu (*Chap I*) que ce dernier était soumis à de forts gradients de températures et de concentrations des espèces gazeuses. En haut du lit, où les températures et les concentrations en réactif sont élevées, les réactions chimiques sont rapides. En descendant le long du lit, les températures et les concentrations diminuent du fait des réactions. En conséquence, la vitesse des réactions diminue également. Dès lors, il est probable de voir évoluer le régime réactionnel des particules d'un régime diffusif externe (en haut du lit) vers un régime chimique (en bas du lit). Par conséquent, l'étude de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon nécessite la prise en compte des mécanismes qui contrôlent la cinétique apparente. Nous proposons, dans le prochain paragraphe, une description plus fine de ces mécanismes.

II.2. MODELISATION DE LA CINÉTIQUE APPARENTE

La cinétique apparente d'une réaction hétérogène traduit la vitesse de perte de masse d'une particule au cours du temps ; elle s'écrit :

$$\left(\frac{dm_t}{dt} \right)_i = -R_{app,i} \cdot m_t \quad (\text{Eq. Chap II-7})$$

Avec :

m_t [kg], la masse de char un instant t

R_{app} [s^{-1}], la réactivité apparente du char

i , indice de la réaction hétérogène considérée

Il est courant d'exprimer la cinétique apparente en fonction du taux de conversion X_t :

$$\left(\frac{dX_t}{dt} \right) = -R_{app} (1 - X_t) \quad (\text{Eq. Chap II-8})$$

Avec :

$$X_t = 1 - \frac{m_t}{m_0} \quad (\text{Eq. Chap II-9})$$

La réactivité apparente R_{app} prend en compte l'ensemble des phénomènes complexes mis en jeu : la cinétique intrinsèque, les transferts internes et les transferts externes. Nous proposons, dans la suite de ce paragraphe, une description plus fine de ces phénomènes et de leur influence sur la cinétique apparente.

II.2.1. La cinétique intrinsèque

II.2.1.1 Les mécanismes

Comme énoncé précédemment, les réactions hétérogènes de gazéification se produisent à la surface de la matrice carbonée, sur des sites actifs (molécules de carbone disponible). Les réactions s'observent à l'échelle moléculaire et font intervenir des mécanismes d'adsorption/désorption qui contrôlent la cinétique chimique (ou intrinsèque) selon les trois grandes étapes suivantes :

- lorsque le réactif est au voisinage du site actif, il s'adsorbe sur celui-ci par le biais de liaisons de Van der Waals. Du fait des faibles énergies de liaisons mises en jeu, cette étape d'adsorption est réversible.
- ensuite, le réactif gazeux réagit avec l'atome de carbone constituant le site actif.
- le produit formé est ensuite désorbé pour généralement laisser place à un nouvel atome de carbone.

II.2.1.2 Expression de la cinétique intrinsèque

En régime chimique, la cinétique intrinsèque correspond à la cinétique apparente de conversion d'une particule étant donné que les effets des phénomènes de transferts sont négligeables. En effet, les transferts externes et internes sont suffisamment rapides pour que la température et la concentration des réactifs soient homogènes dans toute la particule. La consommation de carbone est également homogène dans toute la particule (on parle aussi de modèle à cœur homogène). Dans ce cas, la densité décroît progressivement et uniformément dans toute la particule. Les dimensions de la particule sont conservées tout le long de la conversion (*Figure II-3*).

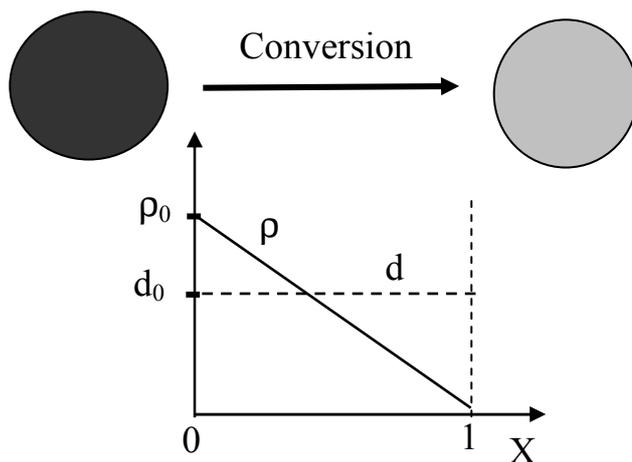


Figure II-3 : Evolution d'une particule en régime chimique

Plusieurs facteurs peuvent contribuer à l'atteinte du régime chimique :

- (i) la dimension caractéristique de la particule, lorsqu'elle est faible, réduit l'impact des transferts thermiques et massiques devant celui de la réaction chimique ;
- (ii) la vitesse d'écoulement du gaz réactif, lorsqu'elle est suffisamment élevée, permet d'éviter un appauvrissement (de matière et d'énergie) à la surface de la particule et donc une limitation par les transferts externes ;
- (iii) la température, lorsqu'elle est faible, ralentit les réactions chimiques.

Dans ce cas, la cinétique apparente s'écrit :

$$\left(\frac{dm_t}{dt} \right)_i = -R_{int,i} \cdot m_t \quad (Eq. Chap II-10)$$

$R_{int,i} [s^{-1}]$ est la réactivité intrinsèque du char vis-à-vis de la réaction chimique i . Les réactifs sont considérés comme étant localement présents sur tous les sites actifs.

R_{int} peut être exprimée en fonction de la température, de la pression partielle du gaz réactif, et de la surface réactive [24, 25, 33-35] :

$$R_{int} = r(T, p) \cdot Sr \quad (Eq. Chap II-11)$$

$r(T,p)$ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$] est une fonction qui prend en compte les mécanismes d'adsorption/désorption.

S_r [$\text{m}^2\cdot\text{kg}^{-1}$] est la surface réactive qui participe effectivement à la réaction.

➤ La fonction $r(T,p)$

Selon le modèle cinétique (*Tableau II-1*), l'expression de $r(T,p)$ peut faire intervenir plusieurs concentrations en espèces gazeuses et constantes cinétiques k . Ces dernières dépendent de la température selon la loi d'Arrhenius :

$$k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \quad (\text{Eq. Chap II-12})$$

Avec :

A [s^{-1}] le facteur pré-exponentiel

E_a [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$] l'énergie d'activation

R [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] la constante de la loi des gaz parfaits.

Les modèles cinétiques les plus simples considèrent que la réaction chimique se réalise en une seule étape. Dans ce cas, ces modèles font intervenir un seul coefficient de cinétique intrinsèque k_{int} : on parle alors de modèle simple d'ordre n [25, 29, 34, 36], où n est relatif à la pression partielle du réactif. Les modèles cinétiques peuvent être plus complexes et intégrer plusieurs étapes élémentaires dans le schéma réactionnel. Chaque étape i fait intervenir un coefficient cinétique k_i . Ces modèles, comme ceux de Langmuir-Hinshelwood [14, 36-38] ou de Blackwood et McGrory [39, 40], décrivent à la fois les mécanismes d'adsorption/désorption et les mécanismes réactionnels. Ils peuvent aussi prendre en compte l'inhibition par les produits de réactions (H_2 dans le cas de la vapogazéification).

Tableau II-1 : Schémas réactionnels et paramètres cinétiques proposés par différents auteurs

Auteurs	Essence	modèle cinétique	A_i	E_i [kJ.mol ⁻¹]	
Nandi [41]	érable	ordre 1	$r = k_1 P_{H_2O}$	$A_1=5,55 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$E_1=177$
	pin			$A_1=1,72 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$	$E_1=170$
Wang [42]	non précisé	ordre 1	$r = k_1 P_{H_2O}$	$A_1=1,52 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$	$E_1=122$
Hemati [35]	chêne	ordre n ($n=0,75$)	$r = k_1 P_{H_2O}^n$	$A_1=1,23 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1=198$
Barrio [36]	hêtre	ordre n $n=0,51$	$r = k_1 P_{H_2O}^n$	$A_1=1,71 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$	$E_1=211$
	bouleau			$n=0,57$	$A_1=2,62 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-n}$
Barrio [36]	hêtre	Langmuir-Hinshelwood	$r = \frac{k_1 P_{H_2O}}{1 + \frac{k_1}{k_2} P_{H_2O} + \frac{k_{-1}}{k_2} P_{H_2}}$	$A_1=2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1=199$
				$A_{-1}=1,8 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_{-1}=146$
	$A_2=8,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$			$E_2=225$	
	$A_1=7,6 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$			$E_1=214$	
Bouleau	$A_{-1}=2,1 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_{-1}=284$			
	$A_2=1,6 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$E_2=273$			
Mühlen [39]	non précisé	Blackwood et McGrory	$r = \frac{k_1 P_{H_2O} + k_4 P_{H_2O} P_{H_2} + k_5 P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}}$	$A_1=4,93 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1=154$
				$A_2=1,53 \cdot 10^{-9} \text{ atm}^{-1}$	$E_2=-209$
				$A_3=1,11 \cdot 10^{-1} \text{ atm}^{-1}$	$E_3=30$
				$A_4=1,02 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_4=8,4$
				$A_5=7,33 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_5=80,3$
Dasappa [40]	figus	Blackwood et McGrory	$r = \frac{k_1 P_{H_2O} + k_4 P_{H_2O} P_{H_2} + k_5 P_{H_2O}^2}{1 + k_2 P_{H_2} + k_3 P_{H_2O}}$	$A_1=8,7 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$	$E_1=249$
				$A_2=35 \text{ atm}^{-1}$	$E_2=0$
				$A_3=2,1 \cdot 10^{-3} \text{ atm}^{-1}$	$E_3=84$
				$A_4=2,16 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_4=125$
				$A_5=5,88 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-2}$	$E_5=0$

➤ La surface réactive

La surface réactive est la surface occupée par les sites actifs qui participent réellement à la réaction ; elle influence également la réactivité intrinsèque du charbon.

Lors de la pyrolyse du bois, la formation et le dégagement des matières volatiles hors de la particule entraîne la formation de pores dans le charbon produit. Ces pores se classent en trois catégories selon leur taille :

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

La surface spécifique [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$], qui est la surface totale du charbon ramenée à sa masse, dépend de la porosité totale du charbon et de la distribution de la taille des pores. En raison de leur petite taille, se sont les méso- et micro- pores qui contribuent le plus à la surface spécifique totale de la particule.

La définition de la surface réactive qui est tout ou partie de la surface spécifique reste sujette à discussion dans la littérature. A partir de corrélations expérimentales entre réactivité intrinsèque et surface des différents pores, Fushimi [43] explique que la surface des macropores, parce que plus accessible aux réactifs, constituent le siège des réactions. D'autres auteurs s'accordent à dire que la surface développée par les micropores est le siège des réactions hétérogènes [44-46].

Ainsi, il est courant d'exprimer la surface réactive à partir de la proportion de sites actifs disponibles sur la surface spécifique [19, 38, 47, 48] :

$$S_r = C_f \cdot S_{\text{spe}} \quad (\text{Eq. Chap II-13})$$

Avec :

C_f [-], la proportion de sites actifs sur la surface totale de la particule

S_{spe} [$\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$] la surface spécifique de la particule

Au-delà du fait que l'identification de la surface réactive soit controversée, sa détermination expérimentale par les techniques d'adsorption/désorption (N_2 , Ar ou CO_2 - qui mesure la surface des méso et micropores) et de porosimétrie mercure (qui mesure la surface des macropores), est elle aussi discutable.

Par ailleurs, la réactivité intrinsèque du charbon évolue avec la conversion [49-52]. Ceci est dû à une évolution structurale de la particule qui affecte la surface réactive (Eq. Chap II-11) et à une évolution de la réactivité et de la densité des sites actifs. Il existe deux types d'approches pour prendre en compte l'évolution structurale de la particule dans l'expression de la réactivité : les modèles physiques - qui sont supposés prendre en compte les différents changements qui ont lieu au cours de la réaction chimique - et les modèles empiriques basés sur des résultats expérimentaux. La prise en compte de ces modèles se fait généralement à travers une fonction $f(X)$, fonction de surface telle que :

$$Sr = f(X) \quad (Eq. Chap II-14)$$

Les fonctions $f(X)$ couramment utilisées sont reprises dans le *Tableau II-2*.

Au niveau des modèles physiques [15, 33, 34, 39, 52-60], on trouve les modèles à cœur rétrécissant [35], à pores aléatoires [52], discrets à pores aléatoires [15], et à pores aléatoires modifiés [61]. Les travaux de Lussier [62], repris par Mermoud [63] se basent sur un modèle homogène qui montre que l'augmentation de la surface réactive compense exactement la baisse de la masse volumique de la particule due à sa conversion.

Néanmoins, ces modèles ne sont pas capables de décrire toutes les évolutions morphologiques qui existent lors de la gazéification d'une particule comme par exemple la fracturation ou la fragmentation. Cet aspect peut justifier le développement de fonctions empiriques. A l'instar de nombreux auteurs [24, 25, 34, 64], Tagutchou [65] propose le développement d'une fonction $f(X)$ basée sur une réactivité intrinsèque de référence prise à un moment donnée de la conversion :

$$R_{(X)} = R_{(X=50)} \cdot f(X) \quad (Eq. Chap II-15)$$

Ici, $f(X)$ [-] est une fonction de surface empirique qui prend en compte toutes les évolutions structurales mises en jeu en cours de la conversion.

Tableau II-2 : Exemple de modèles de fonction de surface

Fonction de surface	modèle	Réactifs	Combustible	Références
$f(X) = (1 - X)^{2/3}$	Cœur rétrécissant	CO ₂ H ₂ O	Biomasse	[35, 55]
$f(X) = Sr_0 \cdot \left(\frac{1}{1 - X} \right)$	Modèle homogène	H ₂ O	Biomasse (Hêtre)	[62, 63]
$f(X) = (1 - X) \left((1 + \varphi) \sqrt{1 - \frac{\psi \ln(1 - X)}{(1 + \varphi)^2}} - \varphi \right)$	Modèle discret à pores aléatoires	H ₂ O	Charbon minéral	[15]
$f(X) = (1 - X) \left(1 + (p + 1)(bt)^p \right) \sqrt{1 - \psi \ln(1 - X)}$	Modèle à pores aléatoires modifiés	CO ₂	Biomasse (Sapin)	[50, 53]
$f(X) = 32,2X^6 - 57,2X^5 + 46,1X^4 - 16,04X^3 + 2,92X^2 + 0,29X + 0,53$	Empirique	H ₂ O	Biomasse	[66]
$f(X) = 66X^5 - 140X^4 + 110X^3 - 37X^2 + 6,3X - 0,09$	Empirique	CO ₂	Biomasse (Olive)	[25, 34]
$f(X) = 35,8X^5 - 87,6X^4 + 78,1X^3 - 28,2X^2 + 5,5X - 0,1$	Empirique	CO ₂	Biomasse (Olive)	[24]
$F(X) = 64,16X^5 - 128,12X^4 + 94,35X^3 - 29,39X^2 + 4,51X + 0,35$	Empirique	H ₂ O	Biomasse (Pin)	[38]
$F(X) = 93,65X^5 - 194,37X^4 + 146,28X^3 - 46,98X^2 + 6,74X + 0,35$		O ₂		
$F(X) = 90,90X^5 - 187,23X^4 + 135,12X^3 - 40,59X^2 + 5,55X + 0,35$		CO ₂		

En somme, l'expression de la cinétique intrinsèque d'une réaction hétérogène est complexe. Elle nécessite à minima :

- le choix d'un modèle cinétique pour exprimer la fonction $r(t, p_i)$;
- la prise en compte de l'évolution de la surface réactive de la particule.

II.2.2. Les transferts de matière et de chaleur

Lorsque les réactions chimiques sont rapides devant les transferts, les réactifs et la chaleur n'ont pas le temps de pénétrer au cœur de la particule avant d'être consommés : des gradients de concentration et de température se forment entre le milieu réactionnel et le centre de la particule (*Figure II-4*). Les réactions chimiques, qui dépendent des conditions thermochimiques locales, sont rapides en surface de la particule et leur vitesse décroît vers le cœur de la particule. La cinétique apparente (*Eq. Chap II-7*) est alors contrôlée par les transferts externes et/ou internes.

Dans le cas d'une limitation à la fois interne et externe (*Figure II-4*), on observe une différence de température et de concentration des espèces réactives entre le milieu réactionnel et la surface de la particule (limitations externes) et un gradient de ces grandeurs physiques à l'intérieur de la particule (limitations internes). L'évolution de la densité et de la taille de la particule au cours de sa conversion s'apparente à celui du régime diffusif interne (§II.2.2.2).

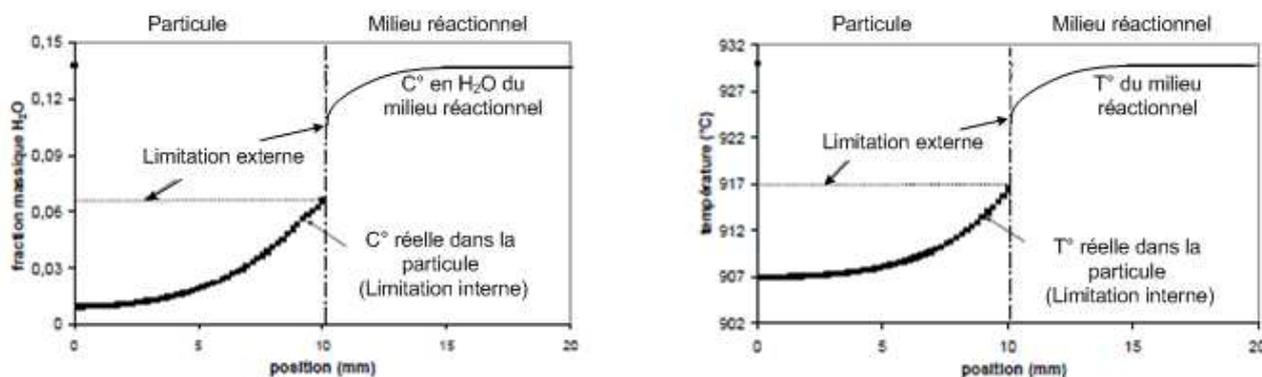


Figure II-4 : Les limitations par les transferts lors de la gazéification à la vapeur d'eau d'une particule [63]

II.2.2.1 Limitation par les transferts externes – Cas du régime diffusif externe

Lorsque la température est très élevée, la cinétique chimique est telle que les transferts de matière et de chaleur externes sont insuffisants pour renouveler les réactifs et la chaleur consommée à la surface de la particule : la consommation de carbone se fait uniquement en surface de la particule (modèle à cœur rétrécissant). La densité de la particule reste constante alors que la taille de la particule décroît au fur et à mesure de la conversion (*Figure II-5*).

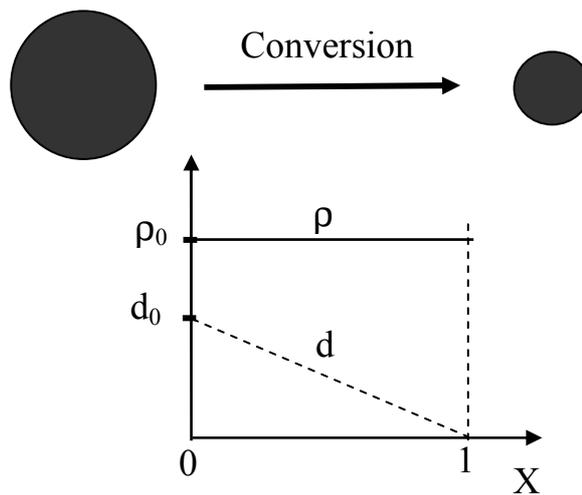


Figure II-5 : Evolution d'une particule en régime diffusif externe

Les transferts externes se font au niveau de la couche mince de gaz environnant la particule, principalement par convection/rayonnement pour la chaleur et convection/diffusion pour la matière.

II.2.2.2 Limitation par les transferts internes – Cas du régime diffusif interne

Lorsque les transferts externes sont très rapides devant les transferts internes et la cinétique intrinsèque, un gradient de température et de concentration des réactifs se forme à l'intérieur de la particule. La consommation de carbone se fait dans toute la particule mais de manière préférentielle à la surface de la particule où les concentrations et la température sont élevées. Ainsi un gradient de conversion s'établit au sein de la particule. Dans ce cas, la densité et la taille des particules diminuent toute deux avec la conversion (Figure II-6).

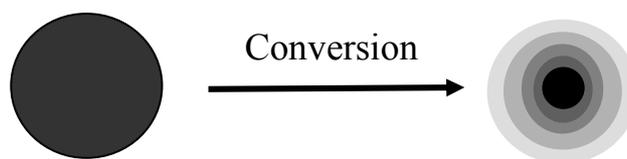


Figure II-6 : Evolution d'une particule en régime diffusif interne

Les transferts internes se font à l'intérieur de la particule, principalement par conduction/advection pour la chaleur et diffusion/advection pour la matière.

II.2.3. Evolution morphologique des particules

Selon le régime de conversion, un gradient de porosité va plus ou moins s'établir au sein de la particule de char et induire des contraintes mécaniques. Ces contraintes entraînent la dislocation de la structure de la particule. On distingue deux phénomènes mécaniques :

- la fracturation qui se traduit par la formation de fractures au sein de la particule sans induire de modification visible de la particule. Ce phénomène apparaît très tôt dans la conversion et permet l'accélération la gazéification en facilitant la diffusion des gaz au sein de la particule [63] et en augmentant la surface réactive [50, 67].

- la fragmentation périphérique se traduit par la disparition de fragment de char à la surface de la particule. Ce phénomène dépend des transferts internes de matière et de chaleur ainsi que de la taille de la particule. Il permet aussi l'accélération de la gazéification en améliorant les transferts externes [68].

Mermoud [63] a observé des particules partiellement gazéifiées à la vapeur d'eau et révélé l'apparition de phénomène de fracturation à partir de 20% de conversion et des phénomènes de fragmentation bien avancés à 50% de conversion (*Figure II-7*).

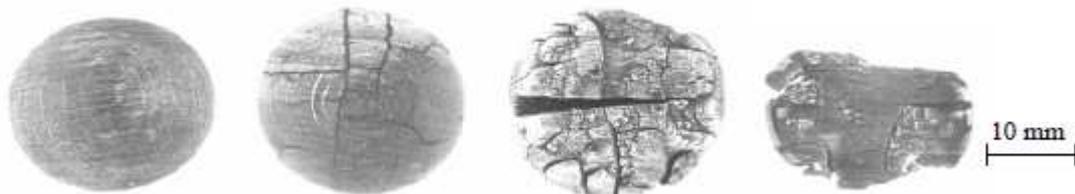


Figure II-7 : Observation macroscopique de particules de 30mm de diamètres initial à divers taux de conversion (0, 20, 50 et 70%) [63]

II.2.4. Modèles de gazéification d'une particule : état de l'art

Il existe dans la littérature de nombreux types de modèles de gazéification d'une particule. Nous proposons de les différencier en fonction des phénomènes pris en compte :

- les modèles empiriques expriment uniquement la cinétique apparente de la particule sans décrire les phénomènes ;
- les modèles à cœur homogène basés sur la cinétique intrinsèque ;
- les modèles à cœur rétrécissant basés sur les transferts externes et la cinétique intrinsèque ;
- les modèles complets qui décrivent les transferts internes et la cinétique intrinsèque. Ces modèles peuvent aussi intégrer la description des transferts externes.

Les modèles empiriques [14, 69-71] sont des modèles très simples qui se résument en une seule équation (Eq. Chap II-7). L'objectif est uniquement d'exprimer la vitesse de réaction en fonction de quelques paramètres (T , p_i , taille de la particule) en vue d'estimer leur impact sur la cinétique apparente de gazéification.

Les modèles à cœur homogène [26, 72] supposent une taille constante des particules durant la conversion, la réaction ayant lieu uniformément dans toute la particule. La porosité des particules augmente linéairement avec la conversion. Ces modèles sont généralement utilisés pour décrire les régimes chimiques de conversion des particules.

Les modèles à cœur rétrécissant [56, 73-75] supposent une consommation du carbone en surface : la porosité reste constante alors que la taille de la particule diminue avec la conversion. Ils sont construits à partir des cinétiques intrinsèques auxquelles sont appliqués des facteurs correctifs pour prendre en compte les

limitations par les transferts externes. Ces sous-modèles sont généralement utilisés dans les modèles de réacteurs de gazéification de lit fixe : ils permettent de calculer les termes sources (vitesse de consommation et de production) de matière et d'énergie dans les équations de conservation à l'échelle du lit.

Dans les modèles complets [20, 25, 37, 44, 68, 76], la consommation de carbone a lieu aussi bien à la surface qu'à l'intérieur de la particule. La densité et la taille des particules diminuent avec la conversion. Ces modèles reposent sur la résolution des équations de conservation (matière, chaleur et quantité de mouvement) dans une particule divisée en plusieurs mailles. Ils décrivent l'ensemble des mécanismes physico-chimiques et mécaniques exposés précédemment. Ils permettent notamment d'observer, lorsqu'il y en a, des limitations externes et internes. Ces modèles peuvent être également intégrés à des modèles de lit dans le cas de modèles à double échelle.

II.3. PARAMETRES INFLUENÇANT LA CINÉTIQUE APPARENTE

Plusieurs paramètres influencent la cinétique apparente d'une particule de charbon lors de sa gazéification. Ils peuvent agir sur la cinétique intrinsèque, sur les transferts externes, ou sur les transferts internes. Nous avons classé les paramètres les plus influant selon deux catégories :

- les conditions opératoires de gazéification : température, nature et concentration du réactif, vitesse d'écoulement autour de la particule, pression totale ;
- les propriétés du charbon : origine, composition minérale, conditions d'obtention (pyrolyse), taille, porosité, forme géométrique ;

Il convient de rappeler que l'effet d'un paramètre est également conditionné par les autres paramètres (effet de synergie ou antagonisme). Par exemple, l'impact de la température sur la cinétique apparente de vapogazéification est différent pour une atmosphère à 10 ou à 40%vol. de vapeur d'eau. Ceci rend l'étude de leur influence plus complexe.

II.3.1. Les conditions opératoires

II.3.1.1 La température

La température joue directement sur la cinétique intrinsèque des réactions chimiques à travers la loi d'Arrhenius (*Eq. Chap II-12*). La sensibilité d'une réaction à la température est traduite par son énergie d'activation. Dans le cas des trois principales réactions hétérogènes de gazéification, la valeur moyenne des énergies d'activation déterminée par de nombreux auteurs [77] est élevée (200 kJ.mol^{-1}) montrant que ces réactions sont très sensibles à la température.

Par exemple, Mermoud [63] a observé une cinétique de gazéification à la vapeur d'eau 6,5 fois plus rapide à 1000°C qu'à 800°C dans le cas de charbons sphériques de hêtre. Concernant la réaction de Boudouard, Tagutchou [38] a observé pour des chars de plaquettes forestières (pin) une augmentation de la cinétique d'un rapport de 6 entre 900 et 1050°C .

Dans le cas de la combustion, où la cinétique intrinsèque est très rapide, la cinétique apparente est contrôlée par les transferts : l'effet de la température est moins important. Par exemple, Kilpinen [78] a constaté une augmentation de la cinétique de combustion d'un rapport de 1,3 entre 750 et 850°C.

II.3.1.2 La nature de l'atmosphère réactive et la concentration des espèces gazeuses

La nature des réactifs (et éventuellement celle des produits en cas d'inhibition) et leur concentration influencent la cinétique intrinsèque de la réaction, et en particulier la constante cinétique intrinsèque $r(T,p)$, et la surface réactive S_r .

La sensibilité de la cinétique à la concentration reste toutefois moins importante que celle à la température. Mermoud [63] et Tagutchou [38] ont respectivement observé une augmentation d'un rapport de 1,9 et 3 entre des pressions partielles de 0,1 et 0,4 atm de vapeur d'eau. Concernant la gazéification au CO_2 , Tagutchou [38] a constaté des cinétiques 2 fois plus rapide entre des pressions partielles de 0,2 et 0,4 atm. La combustion est plus sensible à la concentration qu'à la température : une augmentation d'un rapport de 3,5 de la vitesse de conversion entre 3 et 6% d' O_2 a été mise en évidence par Tagutchou [38].

Par ailleurs, les cinétiques de gazéification sous O_2 sont environ 50 fois plus rapides que celles sous H_2O , elles-mêmes 2 à 5 fois plus rapide que celles sous CO_2 . Plusieurs investigations montrent que la surface spécifique mise en jeu est différente selon la réaction considérée et que ces réactions affectent différemment l'évolution de la surface réactive [46, 79, 80].

II.3.1.3 La vitesse d'écoulement autour de la particule

La vitesse d'écoulement peut avoir une influence non négligeable sur la cinétique apparente de gazéification [81] car elle influence les transferts externes. Une vitesse d'écoulement élevée permet d'améliorer les transferts externes et de maintenir une concentration en réactif et une température élevée à la surface de la particule.

Par exemple, dans le cas de particule de 10 mm, sous H_2O , Mermoud [63] n'a pas observé d'influence significative pour des vitesses d'écoulement comprises entre 0,09 et 0,30 m.s^{-1} . Une étude numérique a montré que les transferts externes étaient influencés par la vitesse d'écoulement mais que leurs impacts sur la cinétique étaient négligeables devant ceux de diffusion/conduction.

II.3.2. Les propriétés du charbon

II.3.2.1 L'origine du charbon

De nombreux auteurs ont mis en évidence des différences de réactivité en fonction de l'origine de la biomasse [10, 70, 82-86]. Celle-ci influence le facteur pré-exponentiel (A) et l'énergie d'activation (E_a). Dans une revue bibliographique, Di Blasi [77] montrent que pour les réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion, il existe des variations plus ou moins importantes dans les valeurs de A et E_a d'une biomasse à l'autre.

Au niveau de l'énergie d'activation, la plage de variation est restreinte. Pour la vapogazéification, elle varie entre 88 et 250 kJ.mol⁻¹ et une majorité se situe sur la plage de 200–250 kJ.mol⁻¹. Pour la réaction de Boudouard, l'énergie d'activation varie entre 143 et 237 kJ.mol⁻¹ (la majorité se situe entre des valeurs de 180 et 200 kJ.mol⁻¹) et s'apparente à celle la combustion qui se situe entre 140 et 230 kJ.mol⁻¹.

Cette même revue bibliographique montre que la plage de variation des facteurs pré-exponentiels et bien plus importante. Elle se situe entre 10³ et 10⁸ s⁻¹ pour les trois réactions précédemment décrites.

Di Blasi ainsi que de nombreux autres auteurs [53, 83, 86-88] imputent ces différences à des variations de la composition en matières minérales dont certains composés présentent une activité catalytique forte (alcalin, métaux alcalino-terreux). Ces variations de composition et de teneur en cendres sont d'ailleurs très importantes d'une biomasse à l'autre, mais aussi pour une même essence selon son âge, le tissu utilisé et la région géographique d'origine. Nous pensons également que les difficultés liées à la détermination expérimentale des cinétiques intrinsèques, contribuent aux dispersions observées par les différents auteurs.

II.3.2.2 La taille caractéristique

La taille caractéristique est définie comme étant la plus petite dimension de la particule. Ainsi, le rayon sera retenu pour une sphère. Pour une plaquette, il s'agira de son épaisseur.

La taille caractéristique d'une particule influence les transferts internes et externes. Une grosse particule favorise l'établissement de gradients de concentration et de température. La cinétique de gazéification sera alors contrôlée par le régime diffusif interne. A l'opposé, la gazéification d'une particule de petite taille est contrôlée par le régime chimique puisque l'amplitude des gradients de température et de concentration est faible.

Mermoud [63] a observé un temps de conversion allant de 32min à 1h15 pour des particules de charbon sphérique de 5 et 15mm de rayon. Tagutchou [38] a confirmé ces observations pour des plaquettes forestières avec des temps de gazéification de 25min et 37,5min pour des charbons de 1,5mm et 10,5mm d'épaisseur respectivement. Pour des granulés de Bagasse de 6 et 12 mm de diamètre, Erlich [89] a constaté une augmentation du temps de conversion d'un rapport de 2,3.

Pour étudier la cinétique intrinsèque d'une particule, de nombreux auteurs ont cherché à déterminer la valeur de la dimension caractéristique minimale en dessous de laquelle les transferts internes sont négligeables. Une taille comprise entre 1 et 2 mm est le plus souvent annoncée comme valeur limite [50, 53, 90, 91] dans la gamme de classique de température 700-1200°C et de pression partielle du réactif 3-40%.

II.3.2.3 La porosité

Une faible porosité limite les transferts internes et favorise l'établissement de gradients de concentration et de température. En régime diffusif interne, la cinétique apparente d'une particule est proportionnelle à sa porosité.

Les études expérimentales sur l'effet de la porosité sont rares. Elles nécessitent l'utilisation d'une même biomasse à différents niveaux de porosité. La granulation permet de réaliser des granulés de biomasse de

différentes densités et ainsi d'évaluer l'impact de la porosité sur la cinétique apparente. Seul Erlich [10] utilise une même biomasse (bagasse et bois) sous sa forme d'origine et sous forme de granulé pour établir une comparaison. Mais ayant utilisée des épaisseurs différentes, l'étude ne permet pas d'évaluer seulement l'impact de la porosité.

II.3.2.4 Les conditions de pyrolyse

Les conditions de pyrolyse - que l'on peut schématiser à travers les paramètres vitesse de chauffe, température, et temps de séjour - influencent les propriétés physico-chimiques (teneur en matières minérales) et morphologiques (taille et porosité) d'une particule de charbon.

De nombreux auteurs [70, 80, 92, 93] ont observé qu'une augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse entraîne une augmentation de la réactivité apparente du charbon. Par exemple, pour des mêmes conditions opératoires, Mermoud [94] a observé des temps de conversion de 800s et 1900s pour des chars préparés à $900 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ et $2,6 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivement. Ces résultats s'expliquent par des modifications de la surface réactive et/ou de la teneur en cendres en fonction de la vitesse de chauffe.

La température de pyrolyse influence également la vitesse des réactions de gazéification. Une température trop faible diminue la teneur en carbone fixe dans le char alors qu'une température trop élevée induit une désactivation thermique du charbon [70, 95]. Dans les deux cas, la conséquence est une réduction de la réactivité intrinsèque.

Enfin, plusieurs auteurs [19, 96] ont observé qu'une augmentation du temps de séjour d'une pyrolyse à des températures élevées conduisait à une réduction des vitesses de réactions de gazéification. Ces observations s'expliquent aussi par une désactivation thermique du charbon lors de la pyrolyse.

III. GAZEIFICATION D'UN LIT FIXE DE CHARBON

III.1. DESCRIPTION

III.1.1. Le lit de particules

Un lit de particules est généralement assimilé à un milieu poreux non consolidé qui est composé de particules isolées [97]. Un milieu est dit poreux si :

- il contient de petits espaces vides, appelés pores, délimités par une matrice solide ;
- il est perméable à un écoulement fluide (gaz ou liquide).

Ces deux conditions renvoient aux caractéristiques essentielles d'un milieu poreux : la porosité, la perméabilité et la tortuosité, qui sont discutés dans les lignes suivantes.

III.1.1.1 La porosité

La porosité (ϵ) est le rapport entre le volume occupé par les pores et le volume total du matériau :

$$\epsilon = \frac{\text{Volume des vides}}{\text{Volume total}} = 1 - \frac{\text{Volume du solide}}{\text{Volume total}} \quad (\text{Eq. Chap II-16})$$

Dans le cas d'un lit de particules de charbon (*Figure II-8*), la porosité totale du lit dépend de :

- la porosité intraparticulaire ;
- la porosité interparticulaire, qui est fonction de la distribution granulométrique et de l'arrangement des particules.

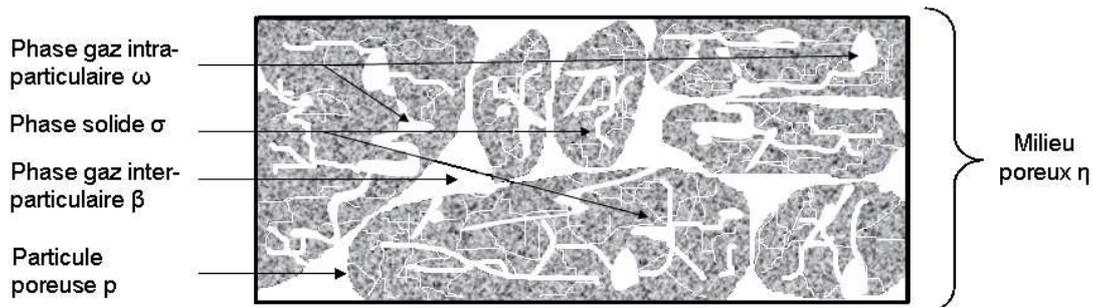


Figure II-8 : Représentation schématique d'une coupe d'un lit de particules

Ainsi, il est classique de définir les porosités suivantes :

- la porosité des particules $\epsilon_{\omega/p}$:

$$\epsilon_{\omega/p} = \frac{V_{\omega}}{V_p} = 1 - \frac{\rho_p}{\rho_{\sigma}} \quad (\text{Eq. Chap II-17})$$

- la porosité intraparticulaire du lit $\epsilon_{\omega/\eta}$:

$$\epsilon_{\omega/\eta} = \frac{V_{\omega}}{V_{\eta}} = (1 - \epsilon_{\beta/\eta}) \cdot \epsilon_{\omega/p} \quad (\text{Eq. Chap II-18})$$

- la porosité interparticulaire du lit $\varepsilon_{\beta/\eta}$:

$$\varepsilon_{\beta/\eta} = \frac{V_{\beta}}{V_{\eta}} = 1 - \frac{\rho_{\eta}}{\rho_p} \quad (\text{Eq. Chap II-19})$$

- la porosité totale du lit ε_{η} :

$$\varepsilon_{\eta} = \frac{V_{\beta+\omega}}{V_{\eta}} = 1 - \frac{\rho_{\eta}}{\rho_{\sigma}} \quad (\text{Eq. Chap II-20})$$

Avec :

V_{ω} , V_{β} , V_p , et V_{η} [m^3], le volume intraparticulaire, interparticulaire, des particules et du lit respectivement.

ρ_p , ρ_{σ} , et ρ_{η} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], la masse volumique des particules, de la phase solide et du milieu poreux respectivement.

Ce découpage est important pour modéliser la zone de gazéification. En effet, la porosité interparticulaire est utilisée dans la description de l'écoulement gazeux alors que la porosité des particules intervient dans le calcul de la réactivité apparente.

III.1.1.2 La perméabilité

La perméabilité K [m^2] est la propriété d'un milieu poreux à se laisser traverser par un fluide sous l'effet d'un gradient de pression. De manière générale, elle s'exprime par la relation suivante :

$$K = \frac{k \cdot \rho_{\beta} \cdot g}{\mu_{\beta}} \quad (\text{Eq. Chap II-21})$$

Avec :

k [m^2], la perméabilité intrinsèque

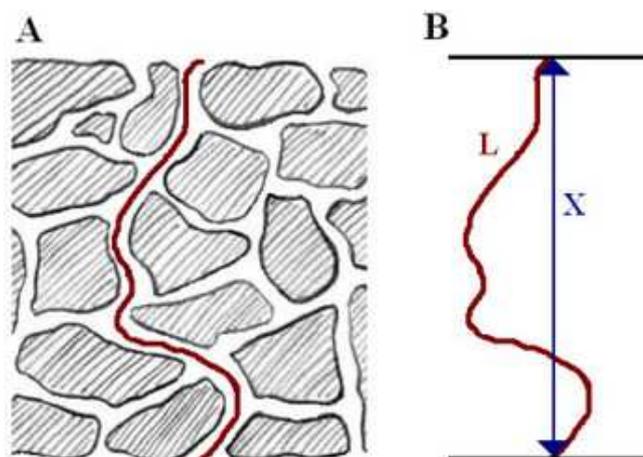
ρ_{β} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], la masse volumique du gaz

μ_{β} [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], la viscosité dynamique du gaz

Il existe de nombreuses corrélations empiriques permettant le calcul de la perméabilité selon le régime d'écoulement et les propriétés du lit de particules. Ce point sera discuté par la suite (§ III.3.1).

III.1.1.3 La tortuosité

Le lit étant constitué d'un empilement de particules, il existe un réseau de pores dans lequel peut s'écouler le fluide. La tortuosité représente le caractère non rectiligne des différents canaux existant dans le réseau de pores (*Figure II-9*).



A. Illustration d'un réseau de pores et d'un canal que peut emprunter le fluide
 B. Comparaison entre la distance réelle L parcourue par le fluide et la longueur X de l'échantillon

Figure II-9 : Illustration de la tortuosité d'un lit de particules

La tortuosité est le rapport entre la distance réelle L parcouru par le fluide et la longueur de l'échantillon X :

$$\tau = \frac{\text{Distance réelle parcourue par le fluide traversant l'échantillon}}{\text{Longueur de l'échantillon}} \quad (\text{Eq. Chap II-22})$$

Dans le cas d'un empilement de particule, la tortuosité dépend des caractéristiques du milieu poreux telles que la porosité interparticulaire, la forme des canaux, la distribution granulométrique, ou l'agencement des particules. Ce paramètre intervient dans la modélisation de l'écoulement gazeux ou dans celle de la diffusion des espèces gazeuses.

En conclusion, l'évolution de la porosité, de la perméabilité et de la tortuosité au cours de la gazéification est complexe. Elle dépend de l'évolution de la taille des particules, contrôlée par le régime de conversion, et des phénomènes mécaniques comme le réarrangement des particules ou leur fragmentation.

III.1.2. Synthèse des mécanismes mis en jeu

L'étape de gazéification du charbon en lit fixe continu est complexe. Elle se caractérise par l'écoulement d'un gaz à travers un milieu poreux réactif en mouvement. Si les niveaux de température sont suffisants (800-1100°C), le gaz réactif (CO_2 , H_2O , O_2) réagit avec le lit de charbon selon des réactions hétérogènes, dont deux sont endothermiques (vapogazéification et réaction de Boudouard) et une est exothermique (combustion). Il existe aussi des réactions homogènes qui ont lieu entre les produits de réactions hétérogènes et contrôlent la composition finale du gaz de synthèse (§II.1.1).

L'ensemble de ces réactions, qui est globalement endothermique, induit le long du lit une chute de la température et de la concentration des réactifs, et une augmentation de la concentration des espèces constitutives du gaz de synthèse (H_2 , CO). Ces profils sont contrôlés par les réactions chimiques d'une part et les mécanismes de transferts thermique et massique d'autre part. Par ailleurs, l'hydrodynamique va influencer les mécanismes de transfert gaz/solide.

A cette complexité s'ajoute le phénomène de tassement du lit de charbon ; il se traduit par une baisse de la vitesse de déplacement des particules. Le tassement est principalement dû à la consommation de carbone et joue un rôle essentiel dans le contrôle du procédé puisqu'il influence fortement le temps de séjour des particules et la perte de charge du lit de charbon (§ *Chap I-III.2*).

En résumé, les phénomènes mis en jeu sont :

- les réactions chimiques qui sont celles existantes au niveau de chaque particule et ont été discutées précédemment (§II.1.1).
- les transferts qui se font essentiellement par :
 - advection de chaleur/matière par l'écoulement du gaz et du solide ;
 - conduction/diffusion de chaleur/matière dans chaque phase du fait de l'existence d'un gradient de température/concentration ;
 - convection/diffusion de chaleur/matière entre la surface des particules et le gaz environnant du fait d'une différence de température/concentration.
 - rayonnement thermique entre les particules de charbon.

Au niveau des transferts thermiques, le rayonnement thermique entre les particules de charbon est également mis en jeu, à des températures élevées.

- le tassement qui joue un rôle important dans l'écoulement du solide car il implique une diminution de la vitesse de déplacement des particules. Il dépend du régime de conversion du charbon et des phénomènes mécaniques.
- l'écoulement du gaz à travers le lit qui est contrôlé par le gradient de pression, lui-même lié au taux de conversion du lit de charbon. En effet lorsque la conversion progresse, l'écoulement du gaz à travers le lit est de plus en plus difficile et provoque une augmentation de la perte de charge. Si cette dernière devient trop importante, des passages préférentiels risquent d'apparaître au sein du lit.

III.2. ETAT DE L'ART DES ETUDES EXPERIMENTALES

Plusieurs études expérimentales ont été menées sur les procédés à lit fixe : à co-courant [98], à contre-courant [99], étagés [100], ou sous pression [101]. Dans ces études, le bois sous forme de plaquettes forestières [98, 101] reste la biomasse de référence. Le comportement du bois [102, 103], et d'autres biomasses (bagasse, paille, résidus agricoles...) [99, 102] sous forme de granulés ont également été investigués. Les travaux de Na et coll. ont l'originalité de porter sur des granulés issus du mélange de déchets plastiques et de bois [104].

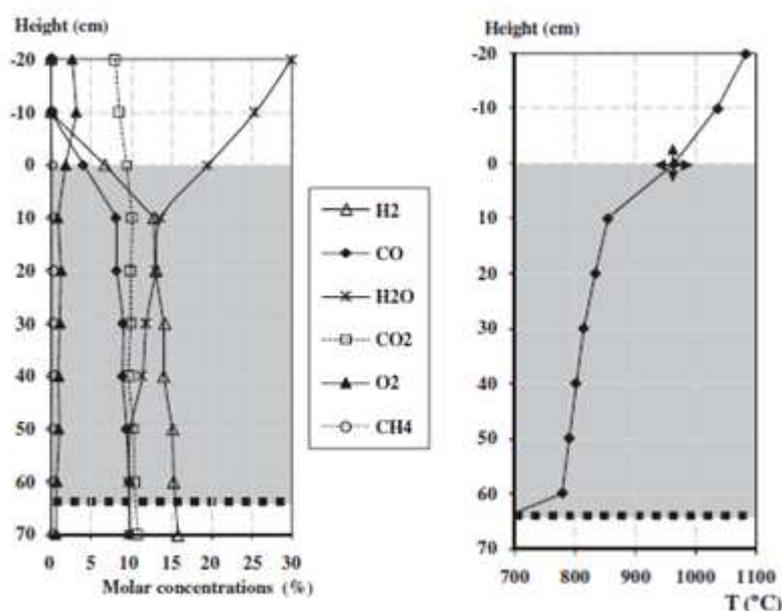
Dans la majorité de ces études, seules des mesures de température, de conversion et de composition des gaz en sortie du réacteur ont été réalisées, permettant de dresser des bilans énergétiques et massiques. Ces données sont utiles pour le développement d'outils industriels qui permettent de prédire la conversion finale

ou la composition du gaz de synthèse. Toutefois, l'évolution des propriétés thermochimiques et mécaniques le long du lit est très peu décrite.

Quelques auteurs [105-109] ont mené des études plus approfondies. Ils ont notamment mesuré la température et la concentration des gaz à différentes hauteurs du lit permettant l'établissement de profils et l'identification de zones de réactions. L'étude de Gobel et al. [100] sur le réacteur étagé Viking est sans doute la plus aboutie quant à la caractérisation de la zone de gazéification du char.

Toutefois, ces études ne permettent pas d'isoler la zone de gazéification du reste du réacteur. En effet à l'entrée de cette zone, la composition du gaz réactif n'a pas été mesurée et celle du charbon est inaccessible (pas d'échantillonnage). Dès lors, la réalisation de bilans massiques et énergétiques de cette zone n'est pas possible, et limite l'interprétation des résultats. Par ailleurs, ces études expérimentales ne traitent pas de l'évolution des principales propriétés de la phase solide que sont la densité du lit, la vitesse des particules et la composition du charbon.

C'est pour pallier à ces lacunes que le réacteur à lit fixe continu (CFiB) du CIRAD a été développé. Ce réacteur original a la particularité de reproduire la zone de réduction du procédé étagé. Son développement et sa mise au point ont été réalisés dans le cadre de deux thèses précédentes [38, 63]. Dans les travaux de Tagutchou [38], des mesures de température et de concentration des espèces gazeuses ont été réalisées tout les 10cm le long du lit de charbon (*Figure II-10*).



Conditions expérimentales

Charbon : $28 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$

Gaz : $10 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ (H_2O 30%vol. CO_2 8%vol. O_2 2,7% N_2 59,3%)

Température : 1020°C

Figure II-10 : Profils de concentration des espèces gazeuses et de température le long du lit [38]

Les résultats montrent l'existence d'une zone très réactive dans les dix premiers centimètres avec une chute de la température d'environ 100°C . Dans cette zone, 90% de la concentration finale en H_2 et en CO est atteinte. Des bilans massiques et thermiques ont également été établis. Une étude de la contribution des

réactions sur le bilan massique a mis en évidence l'importance de la réaction de shift, de vapogazéification et de combustion. La conversion du char est essentiellement due aux réactions de vapogazéification (83,5%) et de combustion (11%). La composition finale du gaz de synthèse est principalement gouvernée par la réaction de shift qui est responsable de la conversion de 26% du CO produit en H₂.

En somme, seuls les travaux de Tagutchou ont permis d'évaluer de manière précise l'évolution de températures et concentrations le long de la zone de gazéification du charbon. Toutefois, il existe encore un manque d'informations concernant d'une part l'évolution des propriétés mécaniques du lit (densité et vitesse) dans cette zone et d'autre part l'influence des conditions opératoires.

III.3. MODELISATION DE LA ZONE DE GAZEIFICATION DU CHAR

La modélisation de la gazéification de charbon a fait l'objet de nombreuses études. Ces modèles sont plus ou moins complets suivant l'utilisation à laquelle ils sont voués (outil de compréhension, de prédiction ou de dimensionnement) et selon la finesse et la qualité des données expérimentales.

Bien que quelques auteurs considèrent le lit comme un agencement de plusieurs particules [110-112], il est généralement assimilé à un milieu poreux continu [73, 106, 113-115]. Cette hypothèse consiste à considérer que toutes les variables sont continues en fonction de l'espace et du temps. Dans ce cas, le milieu poreux est généralement divisé en plusieurs mailles élémentaires dans lesquelles les équations classiques de conservation de chaleur, de matière (espèces gazeuses et carbone solide) et de quantité de mouvement sont résolues. Ces équations font intervenir des termes sources réactionnels qui expriment la consommation et la production de chaleur et de matière en fonction de la cinétique apparente. Ces termes sources sont calculés à partir de la cinétique apparente des particules.

Les hypothèses d'équilibres thermique et massique locaux sont couramment faites en modélisation d'un milieu poreux. Elles reposent sur l'équilibre des températures et/ou des concentrations entre la phase gazeuse et la surface des particules. La validité de ces hypothèses dépend surtout des conditions opératoires. En effet, celles-ci déterminent le régime de conversion des particules, qui peut être à l'origine d'une différence de température et/ou de concentration entre le gaz et la surface des particules (régime diffusif externe). Dès lors, des études théoriques ont été menées sur la validité de ces hypothèses, en particulier sur la température par Whitaker, Quintard et Kaviany [116-118]. A l'aide d'un modèle particule de gazéification de charbon, Mermoud [63] puis Tagutchou [65] ont confirmé la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermique dans leurs conditions opératoires. Ces hypothèses permettent de simplifier considérablement les modèles car une seule équation de conservation peut être considérée pour les deux phases.

Dans la suite de ce chapitre, nous présentons les différentes équations et corrélations utilisées pour décrire l'écoulement du gaz ainsi que les transferts de matière et de chaleur.

III.3.1. Écoulement d'un gaz à travers un lit de particules

A l'échelle du lit, l'écoulement du gaz a lieu dans l'espace interparticulaire β . La modélisation de ce phénomène est généralement basée sur la loi de Darcy. Cette loi établit une relation linéaire entre la vitesse d'écoulement d'un fluide et le gradient de pression appliqué de part et d'autre du matériau poreux. Elle s'applique à un milieu poreux homogène et isotrope parcouru par un fluide en écoulement laminaire :

$$u_{\alpha} = -\frac{k}{\mu} \cdot \frac{\Delta P}{L} \quad (\text{Eq. Chap II-23})$$

Avec :

μ [Pa.s], viscosité dynamique du fluide

$\Delta P/L$ [Pa.m⁻¹], gradient de pression appliqué à un échantillon de longueur L

k [m²], perméabilité du milieu poreux (indépendante de la nature du fluide)

u_{α} [m.s⁻¹], vitesse superficielle de la phase gazeuse

A partir de cette corrélation, Blake et Kozeny proposent, pour un écoulement laminaire, une expression empirique de la vitesse :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{\mu \cdot u_{\alpha}}{d_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{\beta/\eta})^2}{\varepsilon_{\beta/\eta}^3} \quad (\text{Eq. Chap II-24})$$

Pour un écoulement turbulent, la perte de charge par unité de longueur est définie par l'équation de Burke-Plummer :

$$\frac{\Delta P}{L} = 1,75 \cdot \frac{\rho_{\beta} \cdot u_{\alpha}^2}{d_p} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{\beta/\eta})}{\varepsilon_{\beta/\eta}^3} \quad (\text{Eq. Chap II-25})$$

Il existe une équation générale valable pour les régimes laminaires, transitoires et turbulents. C'est l'équation d'Ergun, utilisée notamment par Giltrap pour modéliser l'écoulement dans un gazéifieur à co-courant [114] :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{\mu \cdot u_{\alpha}}{d_p^2} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{\beta/\eta})^2}{\varepsilon_{\beta/\eta}^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho_{\beta} \cdot u_{\alpha}^2}{d_p} \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{\beta/\eta})}{\varepsilon_{\beta/\eta}^3} \quad (\text{Eq. Chap II-26})$$

Les valeurs 150 et 1,75 présentées dans ces équations, sont celles prises par des paramètres d'ajustement et sont uniquement valables pour un empilement de particules sphériques.

Dans la littérature, il existe de nombreuses équations empiriques du fait de l'hétérogénéité des particules (forme, dimensions). Elles sont toutes de la forme $\frac{\Delta P}{L} = a \cdot u$ (régime laminaire), $\frac{\Delta P}{L} = b \cdot u^2$ (régime turbulent) ou $\frac{\Delta P}{L} = a \cdot u + b \cdot u^2$ (régime laminaire, transitoire et turbulent) [73, 119, 120]. Le nombre de Reynolds particulaire permet d'identifier le régime d'écoulement :

$$Re_p = \frac{\rho_\beta \cdot u_\alpha \cdot d_p}{\mu_\beta} \quad (Eq. Chap II-27)$$

Avec :

ρ_β [kg.m⁻³], masse volumique réelle du gaz

d_p [m], diamètre moyen des particules

μ_β [Pa.s], viscosité dynamique du fluide

u_α [m.s⁻¹], vitesse superficielle de la phase gazeuse

Il n'existe pas de limites clairement définies entre les différents régimes d'écoulement. Il est néanmoins admis que celui-ci est :

- laminaire pour $Re_p \ll 1$;
- turbulent pour $Re_p \gg 1$.

III.3.2. Transferts de matière et de chaleur

Des échanges de matière et de chaleur ont lieu entre la phase gazeuse et la phase solide toute deux en écoulement, et au sein même de chacune des phases.

III.3.2.1 Les transferts entre les deux phases

Les transferts entre les deux phases sont décrits dans les modèles à deux températures/concentrations [73, 121-123].

Les transferts thermiques se font par convection et par rayonnement entre le fluide environnant (T_β) et la surface des particules ($T_{p,surf}$). La densité de flux de chaleur Q_h^{surf} [W.m⁻²] s'exprime alors :

$$Q_H^{surf} = h \cdot S \cdot (T_{p,surf} - T_\beta) + \varepsilon \cdot \sigma \cdot (T_{p,surf}^4 - T_\beta^4) \quad (Eq. Chap II-28)$$

Avec :

h [W.m⁻².K⁻¹], coefficient d'échange convectif

ε [1], émissivité du char

σ [W.m⁻².K⁻⁴], constante de Stefan-Boltzmann ($\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W.m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$)

D'après la littérature, l'émissivité du carbone est d'environ 0,80 et varie légèrement avec la température. Le charbon peut avoir une émissivité légèrement plus faible résultant de la présence à sa surface d'une petite couche de cendres d'émissivité plus faible. Certains auteurs proposent à cet effet l'usage de la valeur 0,75 pour l'émissivité du char [124, 125].

En ce qui concerne les transferts de matière, ceux-ci se font par convection uniquement. Si $C_{j/\beta,\infty}$ et $C_{j/\beta,\text{surf}}$ représentent respectivement la concentration réelle de l'espèce j dans l'environnement ambiant de la particule et à sa surface, le flux convectif de matière Q_j^{surf} [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$] s'écrit :

$$Q_j^{\text{surf}} = \alpha_j \cdot (C_{j/\beta,\text{surf}} - C_{j/\beta,\infty}) \quad (\text{Eq. Chap II-29})$$

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

Dans les équations *Chap II-28* et *Chap II-29*, les coefficients d'échange convectif h et α_j dépendent de l'écoulement gazeux autour des particules. Des corrélations empiriques permettent de définir ces coefficients au travers des nombres de Nusselt Nu et de Sherwood Sh .

Pour le coefficient de transfert de matière :

$$\alpha_j = \frac{D_j^*}{d_p} \cdot Sh \quad (\text{Eq. Chap II-30})$$

Pour le coefficient de transfert de chaleur :

$$h = \frac{\lambda^*}{d_p} \cdot Nu \quad (\text{Eq. Chap II-31})$$

Avec :

D_j^* [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], la diffusivité effective de l'espèce j dans milieu poreux

λ^* [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$], la conductivité thermique effective du milieu poreux

d_p [m], la grandeur caractéristique de la particule

Les corrélations les plus communément acceptées font intervenir les nombres adimensionnels de Reynolds et de Prandtl pour le Nusselt (*Chap II-31*) et les nombres de Reynolds et de Schmidt pour le Sherwood (*Chap II-32*) :

$$Nu = a \cdot Re^b \cdot Pr^c \quad (\text{Eq. Chap II-32})$$

$$Sh = a \cdot Re^b \cdot Sc^c \quad (\text{Eq. Chap II-33})$$

Avec :

a , b et c sont des constantes empiriques ou numérique.

$Re = \frac{\rho_\beta \cdot u_\alpha \cdot d_p}{\mu_\beta}$, le nombre de Reynolds

$Pr = \frac{\mu_\beta \cdot C_{p\beta}}{\lambda_\beta}$, le nombre de Prandtl

$$Sc = \frac{\mu_{\beta}}{\rho_{\beta} D_{\beta}}, \text{ le nombre de Schmidt}$$

Où u [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$], μ [$\text{Pa}\cdot\text{s}$], λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], D [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$] et C_p [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] sont respectivement la vitesse superficielle, la masse volumique réelle, la viscosité dynamique, la conductivité thermique, la diffusivité massique et la chaleur spécifique du fluide β .

Ces équations valables pour une particule isolée, doivent généralement être modifiées dans le cas d'un lit de particules. Même si certains auteurs ne détaillent pas l'expression des coefficients convectifs [115, 126], Di Blasi [73] propose dans son modèle de gazéifieur à co-courant les relations suivantes, repris par Mandl [123] :

$$h = \xi \cdot \frac{(2,06 \cdot C_{p\beta} \cdot \rho_{\beta} \cdot u_{\beta})}{\varepsilon} \cdot Re^{-0,575} \cdot Pr^{-2/3} \quad (\text{Eq. Chap II-34})$$

$$\alpha_j = \frac{(2,06 \cdot C_{p\beta} \cdot \rho_{\beta} \cdot u_{\beta})}{\varepsilon} \cdot Re^{-0,575} \cdot Sc^{-2/3} \quad (\text{Eq. Chap II-35})$$

ξ est un facteur d'efficacité des transferts thermiques par convection

III.3.2.2 Les transferts internes à chaque phase

De manière générale, les transferts de chaleur et de matière se font respectivement par conduction (loi de Fourier) et diffusion (loi de Fick) selon les équations suivantes :

$$Q_{\text{cond}} = -\lambda \cdot \nabla T \quad (\text{Eq. Chap II-36})$$

$$J_j = -D_j \cdot C_{\beta} \cdot \nabla x_j \quad (\text{Eq. Chap II-37})$$

Avec :

Q_{cond} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$], densité de flux conductif de chaleur

λ [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], conductivité thermique

J_j [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$], densité de flux diffusif de matière pour l'espèce j

C_{β} [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$], concentration réelle du gaz

x_j [$\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$], titre molaire dans la phase gazeuse

D_j [$\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$], diffusivité de l'espèce j

- Conductivité

Dans le cas de l'hypothèse d'équilibre thermique [66, 119, 127], on utilise couramment la conductivité effective du milieu poreux η . Sa détermination, qui dépend de λ_p et λ_{β} , n'est pas simple.

Des expressions permettent d'exprimer la conductivité du lit en fonction de celle de la particule p et celle de la phase gazeuse β . Ces dernières considèrent des arrangements des phases en série (Eq. Chap II-38) par rapport à la direction du flux de chaleur ou en parallèle (Eq. Chap II-39) [119, 128, 129].

$$\lambda_{\text{serie}} = \varepsilon_{\beta/\eta} \cdot \lambda_{\beta} + (1 - \varepsilon_{\beta/\eta}) \cdot \lambda_p \quad (\text{Eq. Chap II-38})$$

$$\lambda_{\text{paral}} = \frac{\lambda_p \cdot \lambda_{\beta}}{\varepsilon_{\beta/\eta} \cdot \lambda_p + (1 - \varepsilon_{\beta/\eta}) \cdot \lambda_{\beta}} \quad (\text{Eq. Chap II-39})$$

Salvador et coll. [119] exprime la conduction dans un lit à travers une juxtaposition de solide et de gaz en série et en parallèle, tout en y intégrant une relation empirique fonction de la température pour prendre en compte les phénomènes de rayonnement qui jouent sur la conductivité du milieu :

$$\lambda_{\text{eff}} = 0,5 \cdot (\lambda_{\text{serie}} + \lambda_{\text{paral}}) \cdot f(T_{\eta}) \quad (\text{Eq. Chap II-40})$$

$$\text{Avec : } f(T_{\eta}) = 3,172 \cdot 10^{-6} \cdot T_{\eta}^2 - 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T_{\eta} + 0,992$$

A partir de la conductivité thermique effective du milieu poreux, certains auteurs apportent une correction permettant de prendre en compte l'écoulement de la phase gazeuse [130, 131] :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_{\text{eff,se}} + 0,5 \cdot \text{Pr} \cdot \text{Re} \cdot \lambda_{\beta} \quad (\text{Eq. Chap II-41})$$

$\lambda_{\text{eff,se}}$: conductivité thermique effective du milieu poreux sans écoulement

- Diffusivité

Lorsque la diffusivité prend en compte les propriétés structurales du milieu poreux ; on parle de diffusivité effective :

$$J_j = -D_j^* \cdot C_{\beta} \cdot \nabla x_j \quad (\text{Eq. Chap II-42})$$

Le coefficient de diffusivité effective D_j^* peut être exprimé en fonction de la porosité et de la tortuosité du milieu poreux [37, 132-134] :

$$D_j^* = \frac{\varepsilon_{\beta,\eta}}{\tau_{\beta,\eta}} \cdot D_{j,\beta} \quad (\text{Eq. Chap II-43})$$

Le coefficient de diffusion effectif dépend aussi de plusieurs types de phénomènes : la diffusion moléculaire, la diffusion de Knudsen et la diffusion de surface. Bien que le mécanisme prépondérant soit la diffusion moléculaire, le régime de diffusion effectif dépend de la structure poreuse du milieu et notamment de la taille des pores. La *Figure II-11* illustre l'effet de la taille des pores sur le régime de diffusion au sein d'un milieu poreux.

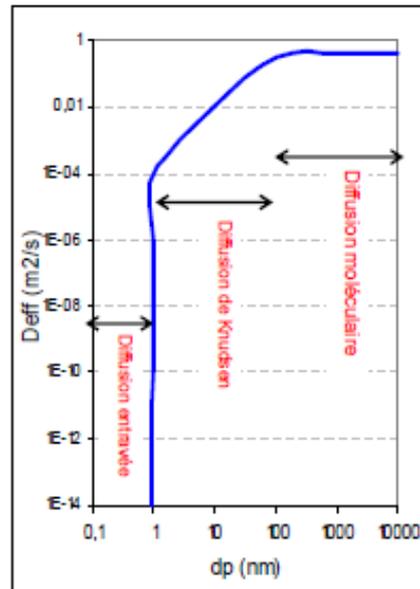


Figure II-11 : Effet de la taille des pores sur le régime de diffusion dans un milieu poreux [122]

Pour la modélisation d'une particule isolée, certains auteurs considèrent la diffusion de Knudsen en association à la diffusion moléculaire [34, 135]. Lorsque la taille des pores est assez élevée, la diffusion de Knudsen est négligée [122, 136, 137] et seul est pris en compte le mécanisme de diffusion moléculaire. A l'échelle d'un lit de particules, les transferts dans l'espace interparticulaire n'impliquent pas l'intérieur des particules. Ainsi, seul le mécanisme de diffusion moléculaire est pris en compte, hypothèse reprise par Salvador et coll. [119] et Oliveira et Kaviany [122] dans la modélisation de la combustion d'un lit de particules.

En ce qui concerne la diffusion moléculaire (ordinaire, binaire ou visqueuse), plusieurs expressions permettent de déterminer le coefficient $D_{j,\beta}$ en fonction de la température, de la pression, des masses molaires et des diamètres de collision des espèces. Les plus usuelles sont les formulations développées par Hirshfelder, reprises dans «The Handbook of Mechanical Engineering » et données par l'équation suivante [136, 138] :

$$D_{j,\beta} = \frac{1,8829 \cdot 10^2 \cdot T^{3/2}}{P \cdot \sigma_{j,\beta}^2 \cdot \Omega_D} \cdot \sqrt{\left(\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_\beta} \right)} \quad (\text{Eq. Chap II-44})$$

P, T et M désignant respectivement la pression, la température et les masses molaires des espèces j tandis que σ et Ω_D désignent respectivement le diamètre de collision et l'intégrale de collision des molécules.

Ensuite, le coefficient de diffusion moléculaire peut s'exprimer à partir d'une valeur de référence et des températures et pressions mises en jeu.

$$D_{j,\beta}(T, P) = D_{j,\beta}(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) \cdot \left(\frac{P_{\text{ref}}}{P} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq. Chap II-45})$$

Au sein du lit, il existe d'autres formes de diffusion de la chaleur et de la matière dont les plus courantes sont l'effet de Dufour (chaleur) et l'effet de Soret (matière).

L'effet Dufour est la diffusion de chaleur au sein d'un milieu du fait de l'existence d'un gradient de concentration de matière. La matière en diffusant transporte alors de la chaleur. L'effet Soret est la diffusion de la matière du fait de l'existence au sein du milieu d'un gradient de température. Ces effets sont le plus souvent négligeables devant les autres mécanismes de transferts.

III.3.2.3 Les transferts par advection

L'advection est le transfert de chaleur et de matière généré par le mouvement d'un corps (transportant de la chaleur et de la matière).

Dans le cas d'un milieu poreux, le transfert de chaleur par advection a lieu lors de l'écoulement de phase gazeuse et des particules. Sous l'hypothèse d'équilibre thermique local, le terme d'advection s'écrit [139] :

$$\underbrace{\rho_{\eta} \cdot C_{p_{\eta}} \cdot u_{\eta} \cdot \nabla T_{\eta}}_{\text{Terme d'advection}} = \underbrace{\rho_p \cdot C_{p_p} \cdot u_p \cdot \nabla T_{\eta}}_{\text{Particules P}} + \underbrace{\rho_{\beta} \cdot C_{p_{\beta}} \cdot u_{\alpha} \cdot \nabla T_{\eta}}_{\text{Phase gazeuse } \beta} \quad (\text{Eq. Chap II-46})$$

Avec :

$$\rho_p \cdot C_{p_p} = (\rho_{\sigma} \cdot C_{p_{\sigma}} + \rho_{\omega} \cdot C_{p_{\omega}})$$

C_p [J.kg⁻¹.K⁻¹], capacité calorifique à pression constante

∇T_{η} [K.m⁻¹], gradient de température du milieu poreux

u [m.s⁻¹], vitesse

ρ [kg.m⁻³], masse volumique réelle

Concernant la matière, on distingue les espèces gazeuses qui sont transportées par l'écoulement de la phase gazeuse β (Eq. Chap II-47) [139] et le carbone solide qui est transporté par l'écoulement des particules (Eq. Chap II-47) [139].

$$\text{Transport des espèces gazeuses par advection} = u_{\alpha} \cdot \nabla C_{j,\beta} \quad (\text{Eq. Chap II-47})$$

$$\text{Transport du carbone solide par advection} = u_p \cdot \nabla C_{C,\eta} \quad (\text{Eq. Chap II-48})$$

Avec :

u_{α} [m.s⁻¹], vitesse interstitielle de la phase gazeuse β

u_p [m.s⁻¹], vitesse des particules

$\nabla C_{j,\beta}$ [kg.m⁻⁴], gradient de concentration des espèces gazeuses dans la phase β

$\nabla C_{C,\eta}$ [kg.m⁻⁴], gradient de concentration de carbone dans le milieu poreux

III.3.2.4 Evaluation du poids de chaque phénomène

Nous avons vu pour la matière et la chaleur qu'il existent des transferts :

- par convection/diffusion qui ont lieu entre la phase gazeuse et la surface des particules ;
- par conduction/diffusion interne à chaque phase ;
- par advection.

Pour identifier les phénomènes qui contrôlent la zone de gazéification du charbon, il est courant de recourir à des nombres adimensionnels.

En ce qui concerne les phénomènes de transfert de chaleur, on distingue principalement les nombres de Nusselt, de Peclet thermique et de Stanton thermique.

Le nombre de Nusselt Nu (Eq. Chap II-31) permet de comparer les transferts thermiques par convection et ceux par conduction.

$$Nu = \frac{h \cdot d_p}{\lambda} = \frac{\text{Convection}}{\text{Conduction}} \quad (\text{Eq. Chap II-31})$$

Ainsi, le phénomène de convection est négligeable pour des nombre de Nusselt proche de 0 ($Nu \ll 1$) ; lorsque ce nombre est très supérieur à 1 ($Nu \gg 1$), c'est le phénomène de conduction qui peut être négligé.

De la même manière, le nombre de Peclet thermique Pe_{th} permet de comparer les transferts par advection et ceux par conduction. Pour la phase gazeuse β , il s'écrit :

$$Pe_{th} = \frac{\rho_\beta \cdot Cp_\beta \cdot u_\alpha \cdot d_p}{\lambda_\beta} = \frac{\text{Advection}}{\text{Conduction}} \quad (\text{Eq. Chap II-49})$$

Le nombre de Stanton thermique St_{th} permet de comparer les transferts par convection et ceux par advection, il s'écrit :

$$St_{th} = \frac{h_\beta}{\rho_\beta \cdot Cp_\beta \cdot u_\alpha} = \frac{\text{Convection}}{\text{Advection}} \quad (\text{Eq. Chap II-50})$$

En ce qui concerne les phénomènes de transfert de matière, on distingue principalement les nombres de Sherwood, de Peclet massique, et de Stanton massique.

Le nombre de Sherwood Sh (Eq. Chap II-30) permet de comparer les transferts massiques par convection et ceux par diffusion, il s'écrit :

$$Sh = \frac{\alpha_j \cdot d_p}{D_j^*} = \frac{\text{Convection}}{\text{Diffusion}} \quad (\text{Eq. Chap II-30})$$

Le nombre de Peclet massique Pe_{mass} , qui permet de comparer les transferts par advection et ceux par diffusion, s'écrit :

$$Pe_{\text{mass}} = \frac{u_{\alpha} \cdot d_p}{D_{j,\beta}} = \frac{\text{Advection}}{\text{Diffusion}} \quad (\text{Eq. Chap II-51})$$

Le nombre de Stanton massique St_{mass} , qui permet de comparer les transferts par convection et ceux par advection, s'écrit :

$$St_{\text{mass}} = \frac{\alpha_j}{u_{\beta}} = \frac{\text{Convection}}{\text{Advection}} \quad (\text{Eq. Chap II-52})$$

Ces nombres sont couramment utilisés en modélisation pour justifier des hypothèses simplificatrices.

III.3.3. Tassement du lit de charbon

Le tassement, qui se traduit par une diminution de la vitesse des particules, est un phénomène important dans l'écoulement du lit fixe continu de charbon lors de sa gazéification. A partir des estimations de Tagutchou sur le temps de séjour des particules dans un réacteur [38], nous savons que la vitesse peut décroître dans un rapport de 3 entre le haut du lit et le base du lit. Les origines du tassement peuvent être physicochimiques (régime de conversion) ou mécaniques (fragmentation, fracturation, friction et réarrangement des particules).

Lors des réactions hétérogènes, la matière carbonée solide est convertie en gaz. Selon le régime de conversion des particules, le tassement du lit sera plus ou moins important, en effet :

- dans le cas d'un régime chimique, la consommation du carbone est homogène dans la particule. La densité de la particule diminue avec la conversion alors que la taille reste constante. Dans ce cas, il n'y a pas de tassement ;
- dans le cas du régime diffusif externe, la consommation du carbone se fait à la surface des particules. La taille de la particule diminue avec la conversion alors que la porosité reste constante. Dans ce cas, on observe un tassement du lit ;
- dans le cas du régime diffusif interne où la consommation du carbone se fait de manière non homogène. La taille et la densité des particules diminuent avec la conversion. Ici, on observe un tassement du lit qui reste toutefois moins important que dans le régime diffusif externe car la réduction de la taille des particules est plus faible.

Néanmoins, le tassement du lit n'est pas lié seulement au régime de conversion. Des phénomènes mécaniques interviennent également. La fracturation et la fragmentation des particules vont globalement induire une diminution de la taille moyenne des particules. Ces phénomènes liés à la fragilité des particules sont d'autant plus importants que la porosité des particules est élevée.

La fragmentation et la fracturation des particules peuvent également être renforcées par :

- les phénomènes de friction entre les particules et entre les particules et la paroi du réacteur lors de leur déplacement ;
- la pression statique (poids du lit) qu'exerce le lit sur les particules de charbon.

Enfin, le réarrangement des particules va contribuer à réduire les espaces interparticulaires du lit et donc à accentuer le tassement.

Par ailleurs, les couplages forts des mécanismes physicochimiques et mécaniques complexifient la modélisation du tassement. Ainsi, de nombreux auteurs ne considèrent pas le tassement du lit de charbon [66, 75, 113, 114]. Cooper et Hallet [126] en combustion, et Di Blasi, Hobbs et Yoon [73, 140, 141] en gazéification ne prennent pas en compte les phénomènes mécaniques. Ces auteurs considèrent un régime de conversion à cœur rétrécissant des particules pour modéliser le tassement.

Au vue de la difficulté pour modéliser le tassement, une approche empirique est une solution intéressante. Cependant, En raison de l'absence de résultats expérimentaux sur l'évolution des propriétés mécaniques (densité du lit, vitesse, répartition de la granulométrie et de la densité des particules) du lit de charbon au cours de sa gazéification, cette approche n'est pas utilisée dans les modèles existants. Nous présenterons, dans le chapitre 5, la démarche proposée afin de prendre en compte le tassement.

IV. CONCLUSION

Lors de la gazéification, le lit fixe de charbon est le siège de nombreux phénomènes liés par des couplages forts : transferts de chaleur et de matière, réactions chimiques, écoulement gazeux et écoulement du charbon. La compréhension de ces phénomènes nécessite une approche à l'échelle de la particule et une autre à l'échelle du lit.

La cinétique apparente et la morphologie (porosité, épaisseur) des particules de charbon évoluent durant la conversion (et donc le long du lit). Selon les conditions opératoires dans le lit (température, concentration) et les propriétés morphologiques de la particule, la cinétique apparente peut être contrôlée par les réactions chimiques, les transferts internes et/ou les transferts externes. L'évolution morphologique des particules est également très difficile à déterminer. Elle dépend du régime de conversion (chimique, diffusif externe et interne) et de phénomènes mécaniques (fracturation, fragmentation). Différents types de modèle existent pour prédire la cinétique apparente de gazéification.

La zone de gazéification du lit de charbon est complexe. La cinétique apparente des réactions, les phénomènes de transferts de matière et de chaleur (advection, diffusion/conduction, convection et rayonnement), et l'écoulement du gaz (perte de charge) et du charbon (tassement du lit) interviennent de manière couplée.

Le tassement du lit, qui s'observe par une diminution de la vitesse des particules, joue un rôle déterminant dans l'écoulement de la phase solide, l'augmentation de la perte de charge et le temps de séjour du charbon. Les quatre principaux mécanismes responsables du tassement sont le régime de conversion des particules, la fracturation, la fragmentation et le réarrangement des particules. Les modèles de lit actuels ne considèrent pas le tassement ou le décrivent simplement à partir d'un régime de conversion diffusif externe.

Par ailleurs, l'évolution réelle des grandeurs thermochimiques (température, concentration), hydrodynamiques (perte de charge) et mécaniques (densité du lit et vitesse des particules) dans le lit et l'influence des conditions opératoires restent aujourd'hui mal connus.

**CHAPITRE III - CARACTERISATION
EXPERIMENTALE DU LIT FIXE CONTINU DE
CHARBON AU COURS DE SA GAZEIFICATION**

CHAPITRE III - CARACTERISATION EXPERIMENTALE DU LIT FIXE CONTINU DE CHARBON AU COURS DE SA GAZEIFICATION

Ce chapitre présente les outils développés et les résultats expérimentaux obtenus. Dans un premier temps, les deux charbons de bois sélectionnés, le dispositif expérimental et la méthodologie sont décrits. Ensuite, les bilans massiques et thermiques réalisés pour chaque expérience permettent de déterminer la contribution des principales réactions de gazéification sur la production/consommation de chaleur et d'espèces chimiques. Enfin les nombreux résultats, représentés par des cartographies des grandeurs physiques au sein du lit, apportent des informations nouvelles sur le comportement thermochimique et mécanique du lit ainsi que sur l'influence des conditions opératoires et de la granulation sur cette étape du procédé.

I. CHARBONS DE BOIS ETUDIES

I.1. LE PIN MARITIME SOUS FORME DE PLAQUETTES FORESTIERES ET DE GRANULES

Le pin maritime (*Pinus pinaster*) est l'essence retenue pour cette thèse. Il fait l'objet de nombreuses utilisations dans l'industrie notamment, l'ameublement, la construction et l'énergie. Son exploitation induit la production d'une grande quantité de résidus de toutes tailles et issus de tous les tissus constitutifs du pin (écorce, branches et tronc).

En vue d'étudier l'impact de la granulation sur la gazéification de pin maritime, nous avons retenu deux conditionnements différents de cette essence : les plaquettes forestières et les granulés. Dans ces travaux de thèse, les plaquettes forestières constituent le conditionnement de référence car ils sont couramment utilisés dans les procédés étagés.

- Les plaquettes forestières résultent du broyage et du déchiquetage des résidus d'exploitation forestière. Les plaquettes forestières utilisées (origine Cévennes) se présentent sous la forme de parallélépipèdes de taille inférieure à 50mm (Figure III-1).
- Les granulés résultent de la compression de particules millimétriques produites lors des étapes d'exploitation et de transformation du bois. Les granulés de bois utilisés (origine Landes) se présentent sous la forme de cylindres de diamètres calibrés (6 mm) et de longueurs comprises ente 8 et 20mm (Figure III-1).



Plaquettes forestières



Granulés de bois

Figure III-1 : Photographies de plaquettes forestières et de granulés de pin maritime

Dans le Tableau III-1, nous avons caractérisé les deux types de biomasse en termes de :

- teneur en cendre, selon la norme AFNOR XP CEN/TS 14775 ;
- teneur en matières volatiles, selon la norme AFNOR XP CEN/TS 15148 ;
- teneur totale en C, H, et N, selon la norme AFNOR XP CEN/TS 15104 ;
- pouvoir calorifique, selon la norme XP CENT/TS 14918.

Les plaquettes forestières et les granulés présentent des caractéristiques très proches. Dans les deux cas, le taux de matières volatiles est supérieur à 80% et le taux de cendres est faible et inférieur à 0,5%. Le PCI des granulés de bois est supérieur d'environ 5% au PCI des plaquettes forestières. Une différence au niveau de la composition en Carbone et en Oxygène peut expliquer cet écart.

Tableau III-1 : Analyses immédiates, ultimes et PCI des plaquettes forestières et des granulés

	Plaquettes forestières	Granulés
<i>Analyses immédiates (%m sur sec)</i>		
Cendres	0,4 ±0,2	0,2 ±0,2
Matières volatiles	83,1 ±0,5	84,4 ±0,5
Carbone fixe (par différence)	16,5 ±0,7	15,4 ±0,7
<i>Analyses ultimes (%m sur sec)</i>		
C	49,2 ±0,5	50,8 ±0,5
H	6,3 ±0,25	6,4 ±0,25
N	<0,1 ±0,05	<0,1 ±0,05
O (par différence)	45,2 ±0,75	43,5 ±0,75
PCI (MJ.kg ⁻¹ sur sec)	18,6 ±0,12	19,6 ±0,12

I.2. PRODUCTION DES CHARBONS DE BOIS

Les charbons de bois à base de plaquettes et de granulés ont été produits à l'aide du réacteur de pyrolyse à vis du CIRAD (Figure III-2).

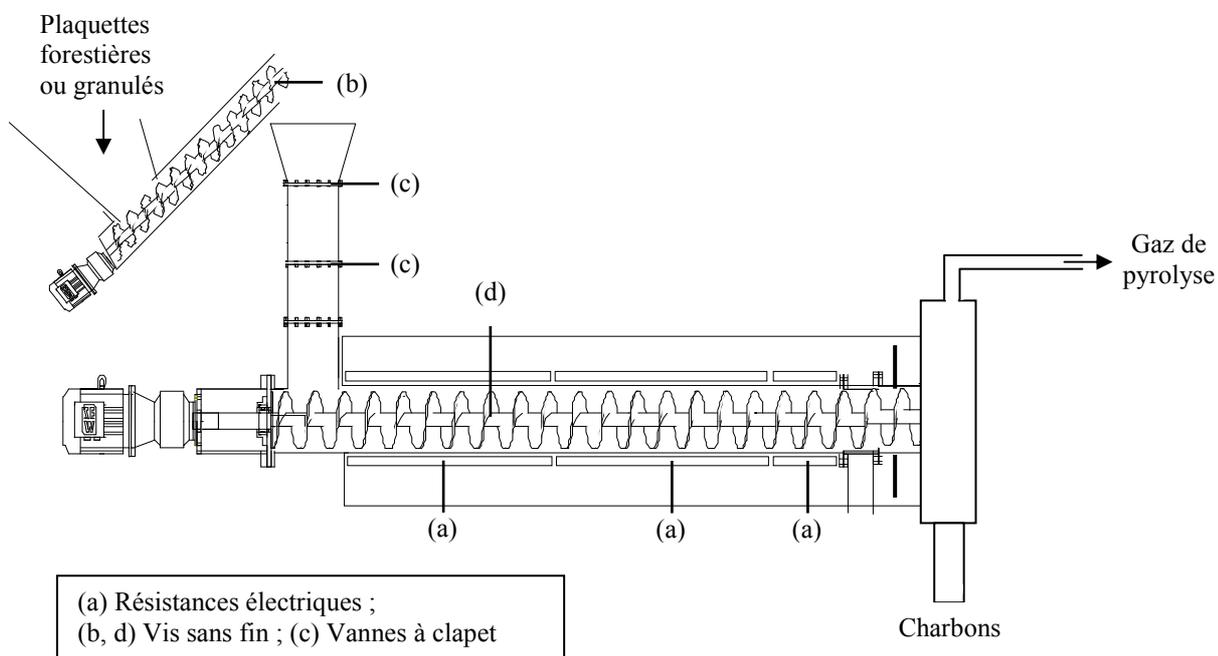


Figure III-2 : Schéma de principe du réacteur de pyrolyse à vis

Ce réacteur [38, 142] est constitué d'un cylindre horizontal en acier inoxydable (longueur 3m ; diamètre interne 20cm) chauffé extérieurement par trois résistances électriques (a) assurant une température homogène le long du réacteur. L'alimentation en bois est contrôlée par une vis sans fin (b). L'étanchéité à l'entrée du réacteur est assurée par deux vannes à clapet (c) fonctionnant en cycle alterné. Dans le réacteur de pyrolyse, une vis sans fin (d) permet le déplacement du solide (bois/charbon). Le temps de séjour du solide dans le réacteur est déterminé par la fréquence de rotation de cette vis. En sortie, le char est récupéré dans un container étanche et les gaz de pyrolyse sont oxydés dans un réacteur de post-combustion.

Les conditions opératoires de production des charbons sont les suivantes :

- temps de séjour du solide 1 h ;
- température 750°C ;
- débit de biomasse humide 15 kg.h⁻¹ ;
- pression 1 atm.

La vitesse de montée en température de la matière première dans le réacteur à vis a été estimée à 50°C.min⁻¹ [142]. La température de pyrolyse mise en œuvre ici est supérieure à celle couramment utilisée dans les procédés étagés (350-450°C) pour produire un charbon pauvre en matières volatiles (<5% sur sec) afin d'étudier les réactions hétérogènes de gazéification du charbon. En effet, la présence de matières volatiles

dans le charbon entraînerait un grand nombre de réactions complexes supplémentaires qui rendrait difficile l'interprétation des résultats.

Dans ces conditions opératoires, nous avons produit 200 kg de charbons pour chaque type de conditionnement (Figure III-3). Dans les deux cas, le rendement massique sur base humide était d'environ 20%.



Charbons de Paquettes Forestières (CPF)



Charbons de Granulés (CG)

Figure III-3 : Photographies des charbons issus de plaquettes forestières et de granulés

Les particules de taille inférieure à 1 mm ont été retirées par tamisage pour faciliter la manutention lors de la conduite des expériences. Pour chaque matière première, les 200 kg de charbons produits ont été répartis en une centaine de lots de 2-3kg aux propriétés identiques (composition, granulométrie). Ainsi, nous pouvons garantir que toutes les expériences ont été menées avec le même charbon.

Pour ce faire, nous avons adopté la méthode d'Allen [143]. Cette méthode consiste dans un premier temps à former un tas conique de la totalité de la matière, préalablement homogénéisée. Ensuite, le tas est divisé en quatre parties égales et deux moitiés sont formées, chacune à partir de deux quarts de tas diamétralement opposés. A partir des deux nouveaux tas coniques homogénéisés, on continue la subdivision suivant le même principe jusqu'à l'obtention de la masse d'échantillon voulue (Figure III-4).

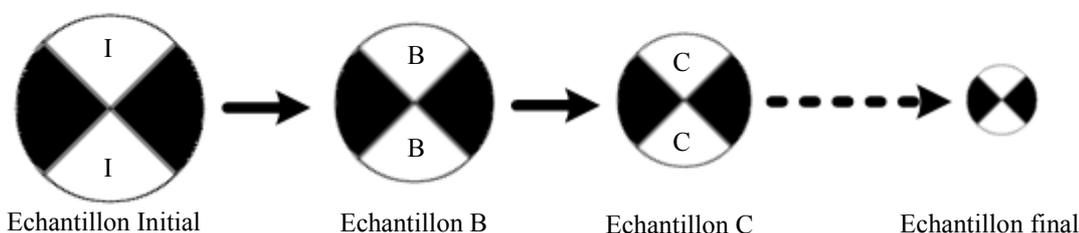


Figure III-4 : Illustration de l'échantillonnage par la méthode d'Allen

I.3. CARACTERISATION DES CHARBONS DE BOIS

I.3.1. Distribution granulométrique

Pour les CPF, la distribution granulométrique a été établie en considérant deux dimensions : taille et épaisseur.

La distribution de la taille des CPF a été réalisée manuellement par tamisage sur trois lots de charbon selon la norme AFNOR NF EN 933-1. La taille des particules correspond dans ce cas à leur diamètre de passage au tamis. La durée de tamisage a été fixée à une minute pour limiter la fragmentation des particules de charbon.

La distribution de l'épaisseur des CPF a été établie pour neuf échantillons de 12 g (3 échantillons/lot – 3 lots). Les épaisseurs ont été mesurées à l'aide d'un comparateur Mitutoyo ($0-600 \text{ mm} \pm 1 \mu\text{m}$).

Les résultats moyennés des analyses granulométriques sont présentés sur la Figure III-5. On remarque que 75%mass. des particules a une épaisseur inférieure à 3mm et 70%mass. a une taille inférieure à 6,5 mm. Le coefficient de variation (écart type divisé par la moyenne) est inférieur à 10% pour les mesures de taille et à 5% pour celles de l'épaisseur. Ces faibles écarts confirment la réalisation de lots identiques (§I.2). On peut noter, sur la Figure III-5, que l'adéquation du modèle de Rosin-Rammler aux mesures expérimentales est satisfaisante. La taille et l'épaisseur moyenne des CPF sont respectivement de 4,2 et de 1,7 mm suivant la loi statistique de Rosin-Rammler.

Concernant les CG, les mesures de distribution n'ont pas été réalisées car, issus de granulés standardisés, ils présentent une très faible dispersion dans leurs dimensions. Les CG sont de forme cylindrique et présentent un diamètre et une longueur respectifs de 5,7 mm et 10 mm.

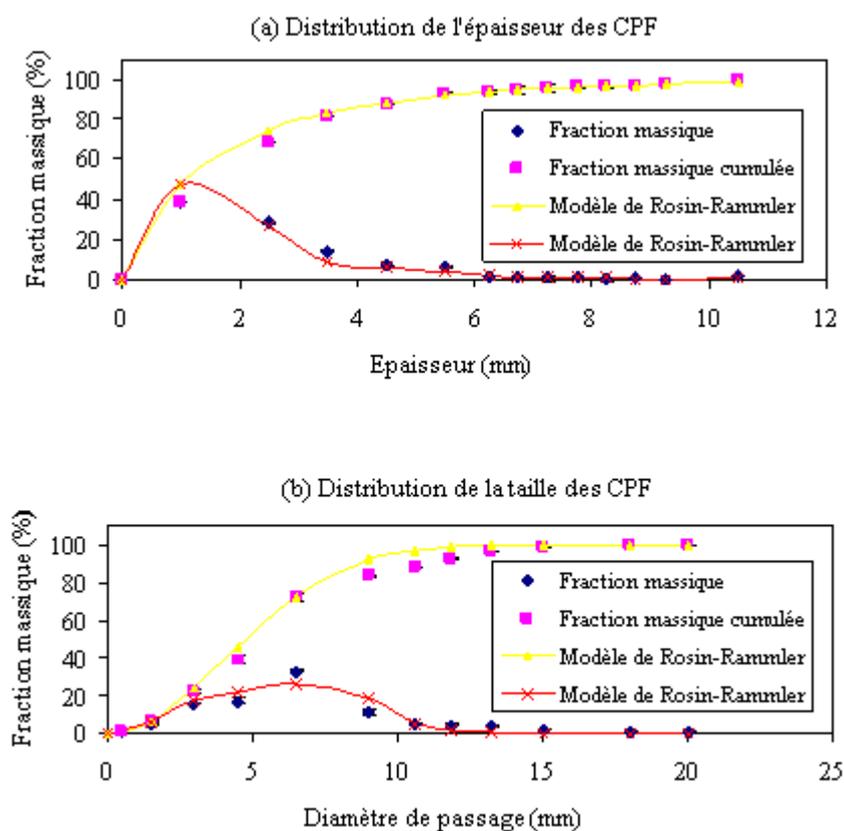


Figure III-5 : Distribution de l'épaisseur (a) et du diamètre de passage (b) des CPF

I.3.2. Analyse physico-chimique

Des analyses immédiates, ultimes et de PCI ont été réalisées pour les deux charbons. Ces analyses ont été complétées par des mesures de densité vraie et de porosité des particules à l'aide d'un pycnomètre à hélium et à mercure respectivement. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-2.

Les résultats d'analyses sont très proches pour les deux charbons. Le taux de cendres et de matière volatiles sont inférieurs à 2% et 5% respectivement pour les deux charbons. On remarque aussi que la densité apparente des particules de CPF et de CG diffère dans un rapport de deux.

Tableau III-2 : Caractérisation des CPF et CG

	CPF	CG
<i>Analyses immédiates (%m sur sec)</i>		
Cendres	1,7 ±0,2	1,4 ±0,2
Matières volatiles	4,0 ±0,5	2,0 ±0,5
Carbone fixe (par différence)	94,3 ±0,7	96,6 ±0,7
<i>Analyses ultimes (%m sur sec)</i>		
C	92,6 ±0,5	92,8 ±0,5
H	1,0 ±0,25	1,3 ±0,25
N	0,2 ±0,05%	0,3 ±0,05%
O (par différence)	3,8 ±0,75	3,1 ±0,75
PCI (MJ.kg ⁻¹ sur sec)	33,4 ±0,12	33,1 ±0,12
Densité vraie (g.cm ⁻³)	1,27	1,34
Densité apparente des particules (g.cm ⁻³)	0,33	0,66
Porosité des particules (-)	0,74	0,51
Densité vrac (g.cm ⁻³)	0,13	0,37

II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La campagne expérimentale a été réalisée sur le réacteur à lit fixe continu du CIRAD CFiB (Continuous Fixed Bed). Ce réacteur permet de représenter la zone de gazéification du charbon des procédés étagés. Sa construction et sa mise au point ont été réalisées dans le cadre de deux thèses successives [38, 63]. Les travaux d'améliorations du dispositif menés durant cette thèse ont permis d'accroître son potentiel analytique par le développement :

- d'une technique de prélèvement "tranche par tranche" du lit de charbon ;
- de trois méthodes indépendantes de mesure de la conversion du charbon le long du lit.

II.1. LE REACTEUR CFiB

Le réacteur CFiB (Figure III-6 et Figure III-7), qui a déjà été présenté dans [38, 63], est un tube en acier inoxydable réfractaire (4) de 20 cm de diamètre et de 160 cm de hauteur. L'isolation thermique (5) du réacteur est réalisée à l'aide d'une couche de laine céramique de 20 cm d'épaisseur.

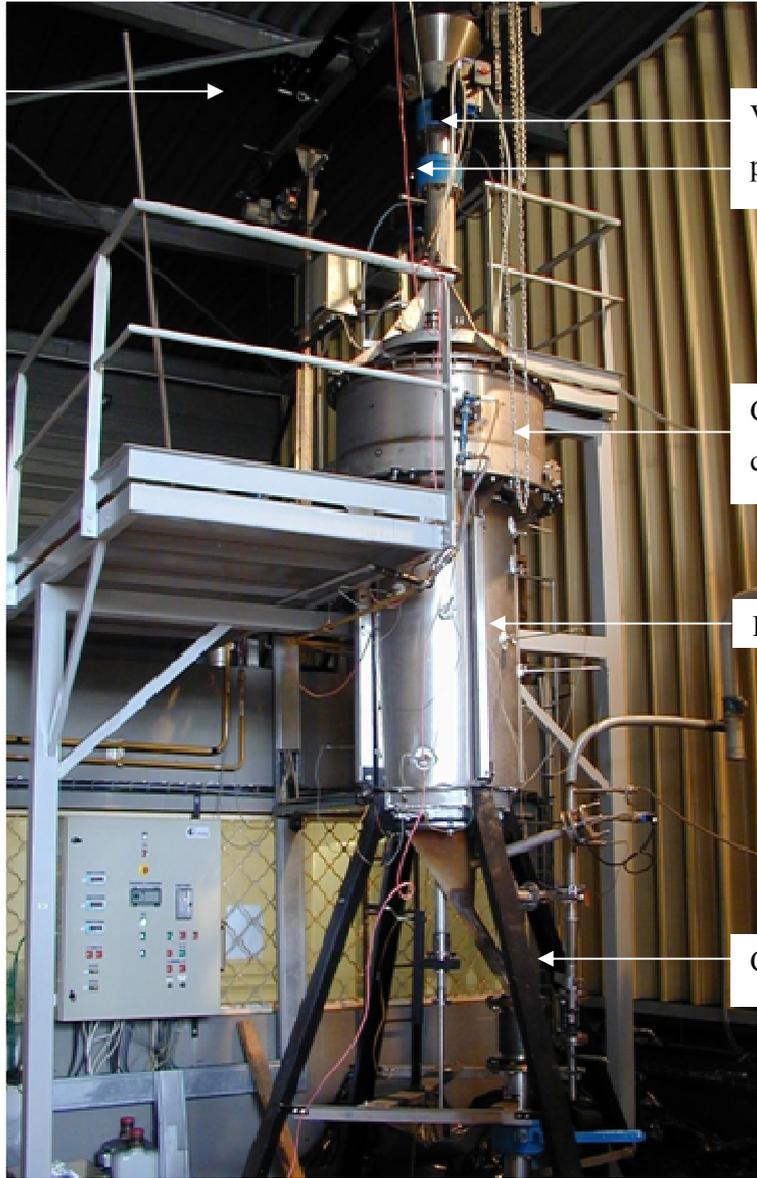
L'atmosphère réactive constituée de N_2 , H_2O , CO_2 et O_2 est générée par deux brûleurs au propane (3) de 15 kW chacun situés dans la chambre de combustion et par un générateur de vapeur d'eau (8) d'une puissance installée de 10 kW. Un convoyeur à bande (1) permet l'alimentation continue en char par le haut du réacteur. Deux vannes pneumatiques (2) fonctionnant en cycle alterné, assurent l'étanchéité du réacteur pendant l'alimentation.

A l'intérieur du réacteur, le lit de char repose sur une sole perforée (9). Le lit peut atteindre 80 cm de hauteur. Le gaz réactif traverse le lit de charbon au sein duquel se déroulent les réactions homogènes et hétérogènes de gazéification : le carbone est consommé et les espèces gazeuses H_2 , CO , CH_4 sont produites.

Un système de décendrage (6) est actionné afin de maintenir le lit à une hauteur constante : 65 cm pour nos expériences. L'augmentation de la hauteur du lit est observée grâce à un thermocouple de contrôle (T_4 sur la Figure III-7) qui permet de piloter le décendrage environ toutes les 10min. Les gaz produits passent par un cyclone (7) avant d'être envoyés dans un réacteur de post combustion. Les résidus solides sont récupérés à l'aide du système de décendrage (6) et du cyclone (7).

Une expérience dure entre 12 et 14h et se déroule en trois phases successives : une phase de chauffage du réacteur (~3h30), une phase de régime transitoire (~4h) et une phase de régime permanent.

Convoyeur à bande



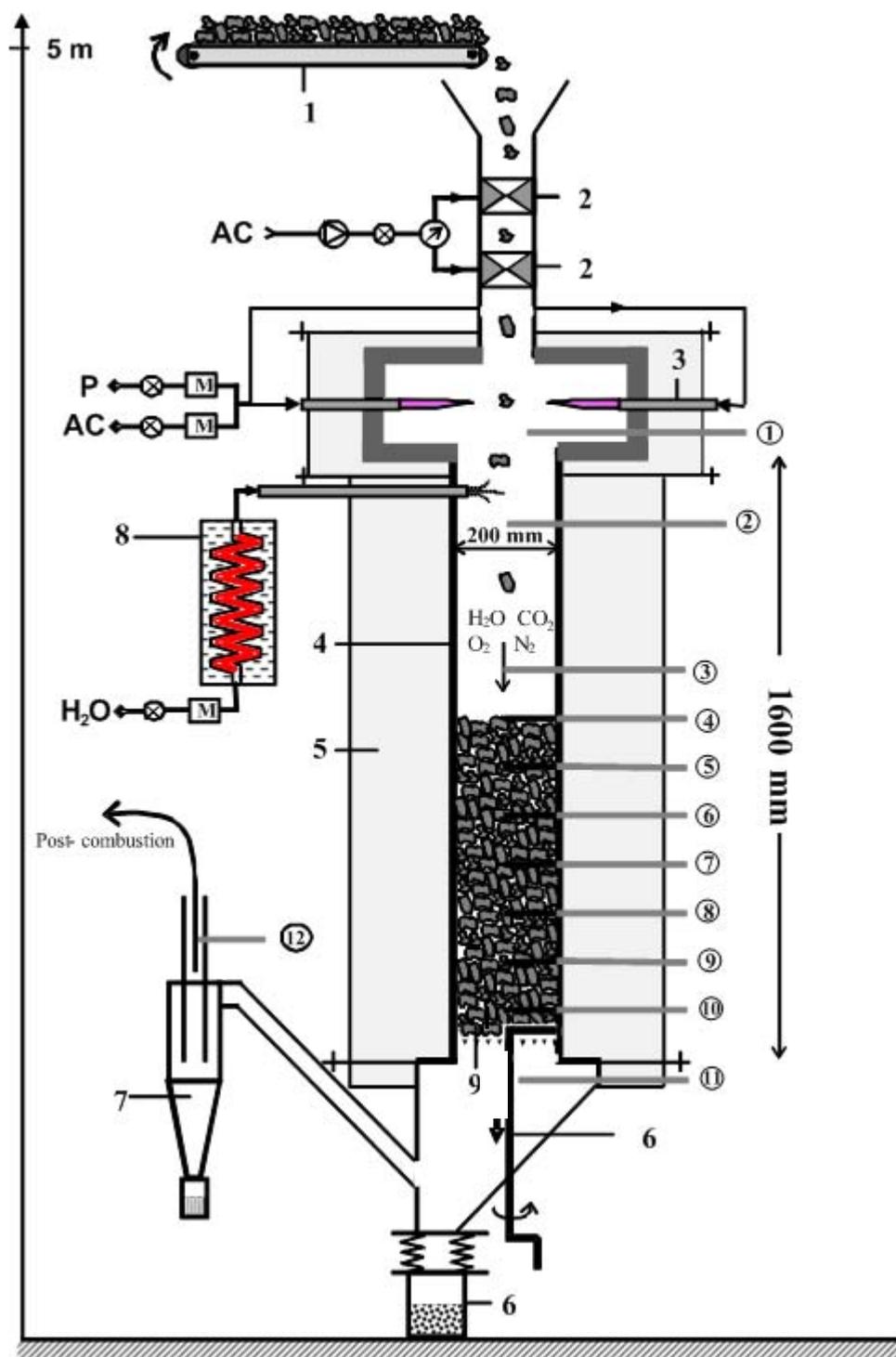
Vannes pneumatiques

Chambre de combustion

Réacteur

Cyclone

Figure III-6 : Photographie du CFiB (sans le générateur de vapeur)



- (1) Convoyeur-doseur de char ; (2) Vannes pneumatiques ; (3) Brûleurs au propane ;
 (4) Tube en inox réfractaire ; (5) Isolation céramique ; (6) Système de décendrage ;
 (7) Cyclone ; (8) Injecteur de vapeur d'eau ; (9) Sole ;
 (AC) Air comprimé ; (P) Propane ; (H₂O) Vapeur d'eau

(i) Thermocouples / Echantillonnage des gaz pour analyse / Capteurs de pression (i = 2, 7 et 11) [M] Débitmètre régulateur massique

Figure III-7 : Schéma de principe du réacteur CFiB

II.2. INSTRUMENTATION ET METHODES DE DIAGNOSTIC DE LA GAZEIFICATION

II.2.1. Mesures de température, de pression et de composition des gaz

Pour caractériser la gazéification du lit de charbon, des piquages sont positionnés tous les 10 cm le long du réacteur (Figure III-7). Leur disposition est hélicoïdale de manière à limiter les perturbations qu'ils pourraient causer dans le lit notamment l'écoulement des particules et les points froids. Des cannes de prélèvement (Figure III-8) positionnées au niveau des piquages donnent accès à des mesures de température et de pression via des capteurs de température (thermocouples de type K) et des capteurs de pression (0-500 mbar) et permettent de prélever des gaz dont les concentrations seront quantifiées dans une ligne d'échantillonnage.

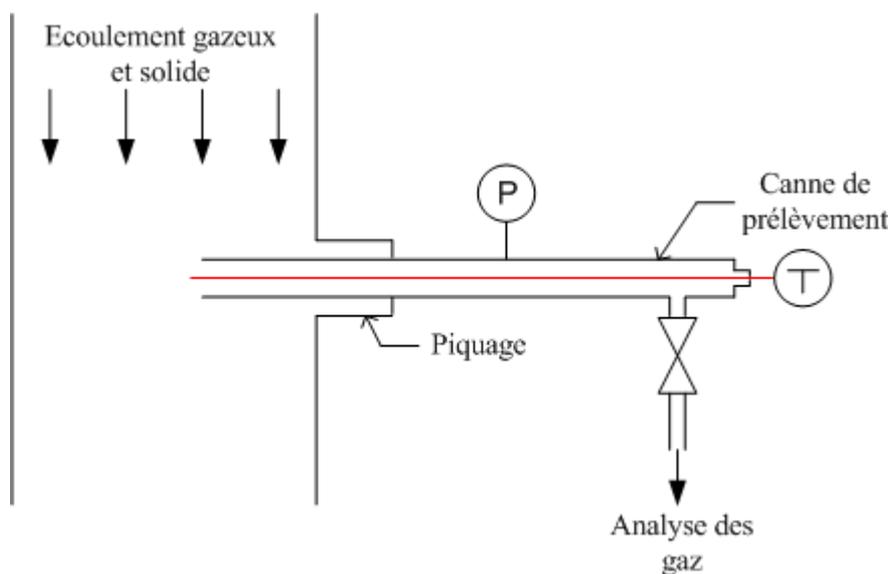


Figure III-8 : Illustration de l'accès à des mesures de température, de pression et d'analyse de gaz à l'aide d'un piquage

Une ligne d'échantillonnage (Figure III-9) positionnée en aval de la canne de prélèvement donne accès à la mesure de concentrations des espèces gazeuses dans le réacteur. Le débit d'échantillonnage des gaz est de $5 \text{ Nl} \cdot \text{min}^{-1}$; il est assuré par une pompe à membrane (6) et contrôlé par un débitmètre à flotteur (4).

Tout d'abord, les gaz chauds passent par un système de condensation permettant le piégeage des gaz condensables (eau uniquement dans notre cas). Ce système est constitué de trois bulleurs remplis d'Isopropanol (1) maintenus à une température inférieure à 0°C . Un fritté (2) et deux flacons remplis de Silicagel (3) sont positionnés en aval du système de condensation pour protéger les colonnes de la micro-CPG (micro-Chromatographe en Phase Gazeuse) (7) des particules et gouttelettes résiduelles.

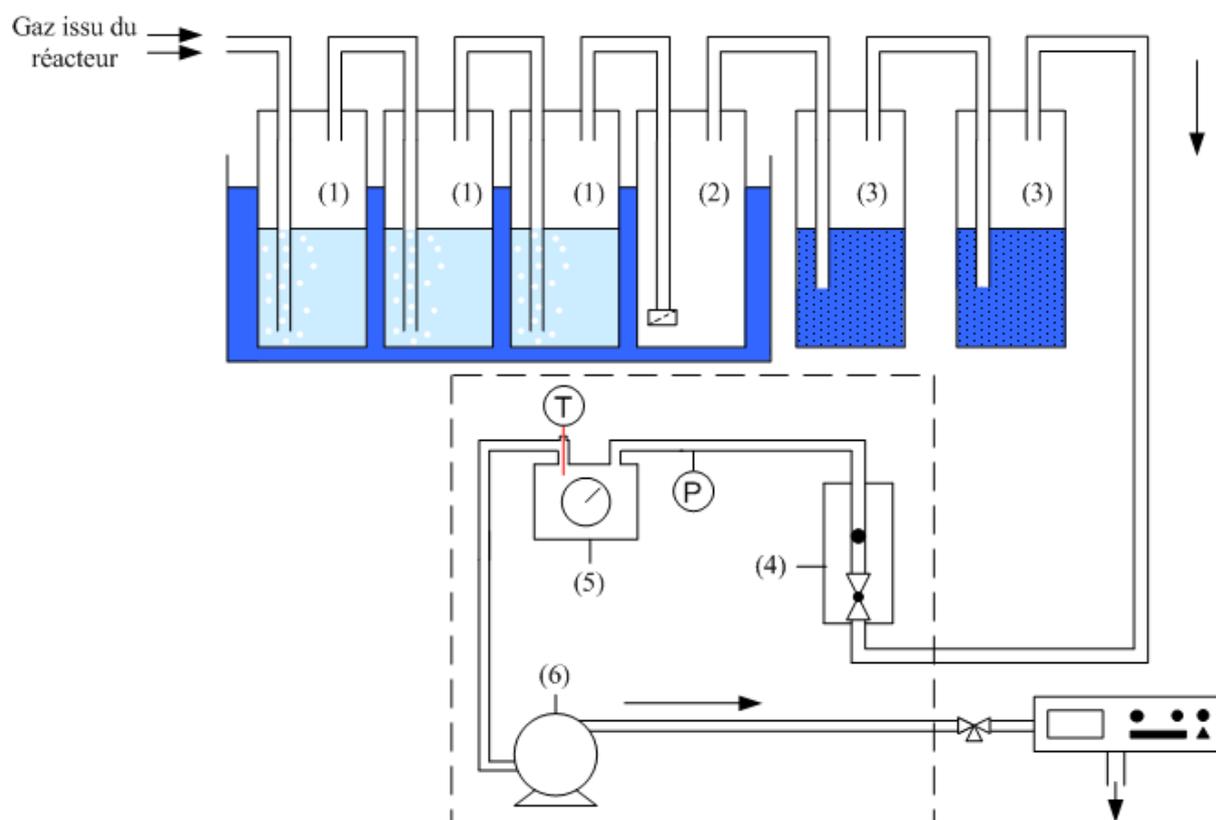
Ensuite, le gaz sec passe par un compteur volumétrique (5) permettant de mesurer le volume de gaz sec prélevé. Des mesures de pression (capteur de pression : 0 à 1bar) et de température (thermocouple type K) au niveau du compteur volumétrique permettent de ramener le volume mesuré à sa valeur en condition normale (0°C , 1 bar). La durée du prélèvement ($\sim 30 \text{ min}$) est mesurée à l'aide d'un chronomètre dont le

déclenchement et l'arrêt sont commandés par la mise en marche et l'arrêt de la pompe (6). Ces mesures permettent de calculer le débit moyen d'échantillonnage de gaz sec.

Une partie des gaz incondensables est ensuite envoyée en continu à la "micro-CPG" (7) pour la mesure des concentrations de CO_2 , O_2 , CO , CH_4 , H_2 et N_2 [63].

La teneur en eau dans l'Isopropanol issu des trois bulleurs est ensuite mesurée en laboratoire par dosage Karl-Fischer [63]. Connaissant la masse d'eau ainsi mesurée et la durée de prélèvement, on peut calculer le débit d'échantillonnage de vapeur d'eau.

Enfin l'azote, inerte par rapport à la réaction de gazéification, est utilisé comme traceur pour calculer le débit total de gaz dans le réacteur au niveau du point de prélèvement. Connaissant le débit total d'échantillonnage des gaz et leur composition, les débits molaires/massiques de chaque espèce dans le réacteur sont calculés.



- (1) Bulleurs ; (2) Fritté ; (3) Silicagel ; (4) Débitmètre à flotteur ;
 (5) Compteur volumétrique ; (6) Pompe à membrane ; (7) Micro-CPG

Figure III-9 : Schéma de principe de la ligne d'échantillonnage

II.2.2. Etablissement de profils de densité, de vitesse et de composition du charbon

Lors d'une expérience de gazéification, le charbon solide est converti en gaz. De ce fait, les propriétés du lit de charbon telles que la densité apparente, la vitesse de déplacement et la composition (teneur en cendres) évoluent le long du réacteur. Dans le but d'établir des profils de ces grandeurs physiques, nous avons développé une méthode innovante basée sur le prélèvement du lit de charbon "tranche par tranche". Cette méthode se déroule en deux phases :

- l'arrêt de l'expérience suivi du refroidissement du réacteur sous atmosphère inerte de manière à stopper les réactions chimiques et à conserver les propriétés du lit de charbon intactes ;
- le prélèvement du lit de charbon tranche par tranche à l'aide d'un dispositif d'aspiration.

Pour arrêter une expérience, on procède à l'arrêt de l'alimentation en gaz réactif et en charbon, puis on injecte d'un débit de 200 Nl.min^{-1} d'azote à $\sim 20^\circ\text{C}$ à travers les brûleurs. Ce gaz inerte, qui balaye le réacteur depuis la chambre de combustion jusqu'au bas du lit, permet de stopper les réactions chimiques par l'évacuation des gaz réactifs et par le refroidissement du réacteur. Lorsque la température du lit est inférieure à 800°C - typiquement après 1h - un débit plus faible d'azote (5 Nl.min^{-1}) est injecté pendant 48h environ pour refroidir le lit en dessous de 100°C .

Ensuite nous prélevons le lit de charbon par le haut du réacteur. Pour ce faire, nous avons développé un dispositif d'aspiration qui se décompose en trois éléments (Figure III-10) :

- une pompe (1) qui permet d'aspirer des "tranches" de lit ;
- un sac de filtration double paroi (2) ayant un diamètre de coupure inférieur au micromètre, qui permet de récupérer le charbon aspiré ;
- un tube rigide (3) en PVC (longueur 2,5 m; diamètre interne 45 mm) qui permet d'aspirer la tranche supérieure du lit.

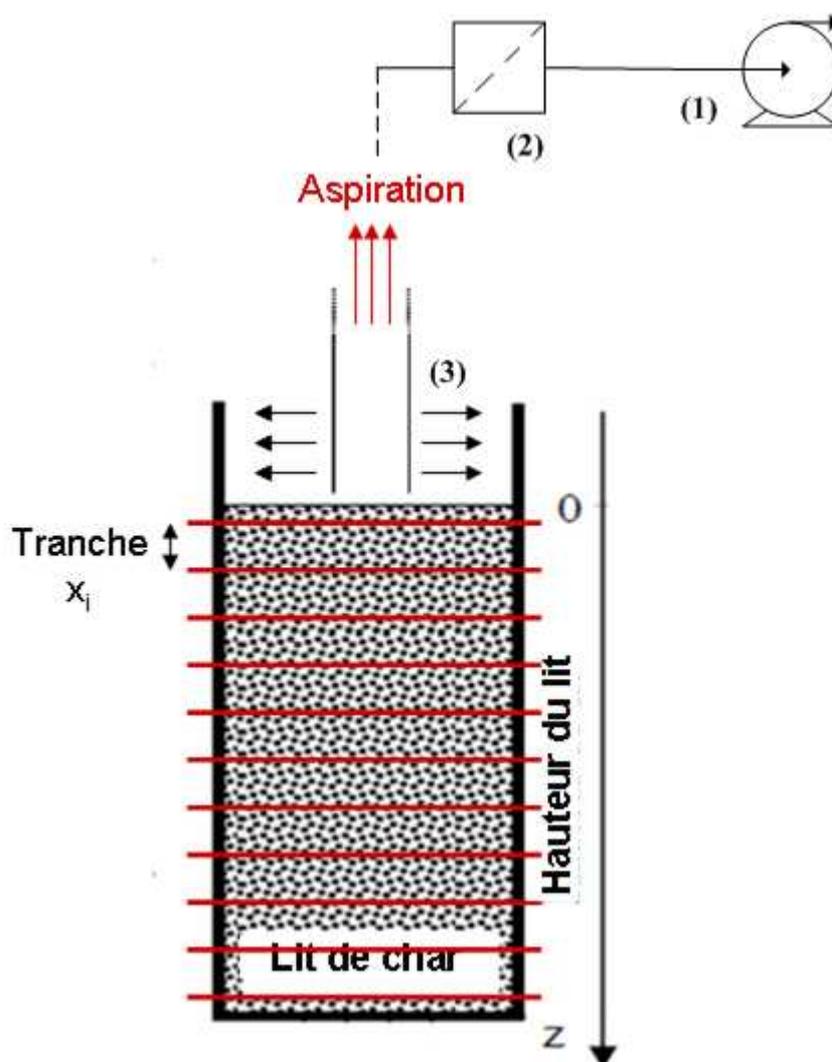


Figure III-10 : Schéma de principe de prélèvement du lit de charbon par aspiration

La méthode de prélèvement des tranches de lit de charbon suit trois étapes :

- le tube d'aspiration est introduit dans le réacteur par le haut pour être placé à la surface du lit de charbon. La hauteur du lit est mesurée ;
- la première tranche est aspirée. Il est important que l'opérateur balaye toute la section du réacteur avec le tube afin d'aspirer une tranche d'épaisseur homogène. La nouvelle hauteur du lit est alors déterminée et l'épaisseur de la tranche prélevée est déduite.
- le sac de filtration est pesé. Sa masse est comparée à celle avant aspiration pour déterminer la masse de charbon prélevé. On peut en déduire la densité apparente de la tranche de lit.

Ce procédé est répété jusqu'à la collecte complète des 65 cm de lit de charbon.

L'épaisseur des tranches aspirées est d'environ 3 cm et 5 cm pour les CG et les CPF respectivement. Les tranches de CPF sont plus épaisses car les particules de densité plus faible sont aisément entraînées.

Par ailleurs, nous avons vérifié que toutes les particules sont piégées dans le sac de filtration. De nombreuses expériences de validation ont été menées dans lesquelles nous avons observé que la masse et la teneur en cendres des échantillons étaient conservées après l'étape d'aspiration.

Nous avons également établi des profils de vitesse/temps de séjour des particules de charbon dans le lit. Au cours des expériences, 6 traceurs sont ajoutés dans le réacteur 4h, 3h, 2h, 1h, 30min et 15min avant l'arrêt de l'expérience. Chaque traceur est composé de trois pièces en céramique (15x8x3mm) de densité 0,8 g.cm⁻³. La moyenne des positions (hauteurs) de chaque pièce en céramique récupérée dans le lit est la position supposée du traceur. Lors de l'échantillonnage, les tranches contenant les différents traceurs sont localisées. Connaissant la distance parcourue par les traceurs et leur temps de séjour, il est possible de déterminer un profil de vitesse de déplacement des particules au sein du lit (Annexe A).

II.2.3. Détermination du taux de conversion du charbon

Le taux de conversion est calculé selon trois méthodes indépendantes. Comme détaillé ci-après, chaque méthode sollicite des données expérimentales différentes qui peuvent être issues des mesures :

- de taux de cendres (§II.2.3.1) ;
- de densité du lit et de vitesse des particules (§II.2.3.2) ;
- de concentration des espèces carbonées (§II.2.3.3).

De cette manière, il sera possible de vérifier la cohérence des mesures réalisées par confrontation des taux de conversion calculés selon les trois méthodes. Par exemple, nous pourrions vérifier si les mesures de taux de cendres sont bien cohérentes avec les mesures de concentrations des espèces carbonées.

II.2.3.1 Méthode du taux de cendres

La méthode du taux de cendres est basée sur la comparaison entre le taux de cendres du charbon initial et celui dans le charbon échantillonné à différentes hauteurs. La conversion est calculée de la manière suivante :

$$X_{\text{cendres}} = \frac{1 - C_{\text{cendres}}^{\text{char}} / C_{\text{cendres}}^{\text{ech}}}{1 - C_{\text{cendres}}^{\text{char}}} \quad (\text{Eq. Chap III-1})$$

$C_{\text{cendres}}^{\text{char}}$ et $C_{\text{cendres}}^{\text{ech}}$ [%massique sur sec] sont respectivement les taux de cendres du charbon initial et du charbon échantillonné dans le lit.

II.2.3.2 Méthode du débit de carbone

La méthode du débit de carbone est basée sur la comparaison entre le débit de carbone en entrée et celui du carbone à une hauteur donnée. Cette méthode est réalisable du fait que nous avons mesuré des vitesses et des densités dans le lit :

$$X^{\text{débit}} = \frac{\dot{m}_{C,0} - \dot{m}_C}{\dot{m}_{C,0}} = \frac{(\dot{m}_{\text{Char}} - \dot{m}_{\text{Cendres}}) - (\dot{m}_{\text{ech}} - \dot{m}_{\text{Cendres}})}{\dot{m}_{\text{char}} - \dot{m}_{\text{Cendres}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{ech}} \cdot v_{\text{ech}} \cdot S - \dot{m}_{\text{Cendres}}}{\rho_{\text{char}} \cdot v_{\text{char}} \cdot S - \dot{m}_{\text{Cendres}}} \quad (\text{Eq. Chap III-2})$$

$\dot{m}_{C,0}$ et \dot{m}_C [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] sont respectivement le débit de carbone en entrée et à une hauteur donnée dans le lit.

\dot{m}_{Char} et \dot{m}_{ech} [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] sont respectivement le débit de charbon en entrée et à une hauteur donnée dans le lit.

\dot{m}_{Cendres} [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] est le débit de cendre. Ce débit est constant le long du lit.

ρ_{char} et $\rho_{\text{résidu}}$ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] sont respectivement la densité apparente du lit en entrée et à une hauteur donnée dans le lit.

v_{char} et v_{ech} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] sont respectivement la vitesse du lit en entrée et à une hauteur donnée dans le lit.

S [m^2] est la section du réacteur.

II.2.3.3 Méthode du bilan carbone

La conversion peut aussi se calculer par un bilan carbone. Dans ce calcul, la quantité de carbone consommée est déduite à partir des quantités d'espèces gazeuses carbonées produites (CO , CO_2 , et CH_4) :

$$X^{\text{carbone}} = \frac{\dot{n}_C^0 - \dot{n}_C}{\dot{n}_C^0} = \frac{\dot{n}_{\text{CO}_2} + \dot{n}_{\text{CO}} + \dot{n}_{\text{CH}_4} - \dot{n}_{\text{CO}_2}^0}{\dot{n}_C^0} \quad (\text{Eq. Chap III-3})$$

\dot{n}_i^0 et \dot{n}_i [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] sont les débits molaires des espèces gazeuses carbonées i ($i=\text{CO}_2$, CO ou CH_4) respectivement à l'entrée et à une hauteur donnée du lit.

\dot{n}_C^0 et \dot{n}_C sont les débits molaires [$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$] de carbone solide respectivement à l'entrée et à une hauteur donnée dans le lit.

II.3. CONDITIONS OPERATOIRES

Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires présentées dans le Tableau III-3. L'expérience 1 est l'expérience de référence : la température de 1030°C et la concentration d'environ 30% en vapeur d'eau sont proches des conditions opératoires généralement rencontrées dans les réacteurs industriels. Nous avons réalisé trois expériences supplémentaires pour étudier l'impact sur la gazéification de :

- la granulation (Exp. 1 vs Exp. 2) ;
- la teneur en H_2O du gaz réactif (Exp. 1 vs Exp. 3) ;
- la température du gaz réactif (Exp. 1 vs Exp. 4).

Les expériences 1 et 2 ont été réalisées en triplicat en vue de vérifier la répétabilité des résultats.

Dans le Tableau III-3, nous avons indiqué en gras les différences entre les conditions opératoires de l'expérience de référence 1 et celles des expériences 2, 3 et 4. Pour l'expérience 3, la température et les débits de gaz résultent uniquement de la combustion du propane. Pour les expériences 1 et 2, un débit supplémentaire de vapeur d'eau est injecté à 1030°C par le biais du générateur de vapeur d'eau. Enfin, pour l'expérience 4, le même débit supplémentaire de vapeur d'eau est injecté mais à 700°C pour obtenir une température d'attaque du lit de 970°C.

Par ailleurs, pour toutes les expériences, le débit en charbon est régulé à 28 g.min⁻¹, la hauteur du lit est fixée à 65cm et la pression est atmosphérique.

Tableau III-3 : Conditions opératoires des expériences de gazéification

		Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Exp. 4
Charbons		Granulés	Plaquettes forestières	Granulés	Granulés
Densité apparente du lit en entrée (g.cm ⁻³)		0,37	0,13	0,37	0,37
Température d'attaque mesurée en T2		1030°C	1030°C	1030°C	970°C
Composition du gaz réactif (%vol. sur humide)	H ₂ O	28 %	28 %	13,2 %	28 %
	CO ₂	8,2 %	8,2 %	9,9 %	8,2 %
	O ₂	2.7 %	2.7 %	3,3 %	2.7 %
	N ₂	61.1 %	61.1 %	73,6 %	61.1 %

III. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans un premier temps, nous proposons de détailler le bilan massique et énergétique de l'expérience de référence (Exp. 1). Le bilan massique permettra de déterminer la contribution des réactions de vapogazéification, de Boudouard, de combustion, de WGS et de méthanation sur la gazéification d'un lit de charbon.

Ensuite, les profils établis dans le lit pour la température, la perte de charge, les concentrations des espèces gazeuses, la densité du lit, la vitesse des particules et la conversion sont présentés pour toutes les expériences. Ils permettront de localiser la zone de conversion dans laquelle les grandeurs physiques évoluent, d'estimer le temps de séjour du lit dans le réacteur et d'évaluer la qualité du gaz de synthèse.

Ces mesures permettront aussi de mettre en évidence le phénomène de tassement du lit. Une discussion approfondie sur le tassement est proposée en fin de chapitre, et permettra d'identifier les principaux facteurs intervenant lors du tassement du lit.

Enfin, l'étude paramétrique permettra d'évaluer l'impact de la température, de la composition du gaz d'attaque du lit et de la granulation sur l'ensemble des grandeurs physiques mesurées.

III.1. BILAN MASSIQUE ET ENERGETIQUE

Les bilans de matière et d'énergie ont été établis à partir des données acquises mesurées en entrée et en sortie du lit de charbon. Ces bilans détaillés pour l'expérience de référence (Exp. 1).

III.1.1. Bilan de matière

Les produits entrants et sortants pris en compte dans le bilan de matière sont listés ci-dessous.

En entrée :

- le charbon de bois ;
- les espèces gazeuses O_2 , CO_2 , H_2O et N_2 .

En sortie :

- les résidus solides issus du décendrage ;
- les fines issues du cyclone ;
- les espèces gazeuses O_2 , N_2 , CO_2 , CO , H_2 , H_2O , CH_4 .

Les débits de gaz en entrée et en sortie du lit ont été calculés à partir des mesures de concentrations réalisées aux points de prélèvement T_2 et T_{11} respectivement (Figure III-7) et moyennées sur une durée de prélèvement de 30 min (§II.2.1).

Le débit de charbon en entrée est fixé à $28 \text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$ à l'aide du convoyeur à bande. Le débit de résidu en sortie est calculé à partir de la masse totale de résidu récupérée à l'aide du système de décendrage et du cyclone pendant le régime permanent d'environ 6h.

Compte tenu de la taille "pilote" de l'installation, un calcul des incertitudes de mesures est très difficile à réaliser. La précision des mesures a été déterminée à l'aide des expériences de répétabilité. Elle est d'environ :

- 5% pour les mesures de débits gazeux ;
- 30% pour les mesures de débits de résidu en sortie. Cet écart est important en valeur relative, mais faible en absolu compte tenu des faibles valeurs de débit mesurées.

Les résultats pour l'expérience de référence sont présentés en Figure III-11 : un écart d'environ 2% entre les débits entrants et sortants a été observé. Pour les autres expériences, la différence était inférieure à 1%. Ces bilans massiques sont très satisfaisants et témoignent de la qualité du dispositif expérimental et de la fiabilité des mesures réalisées.

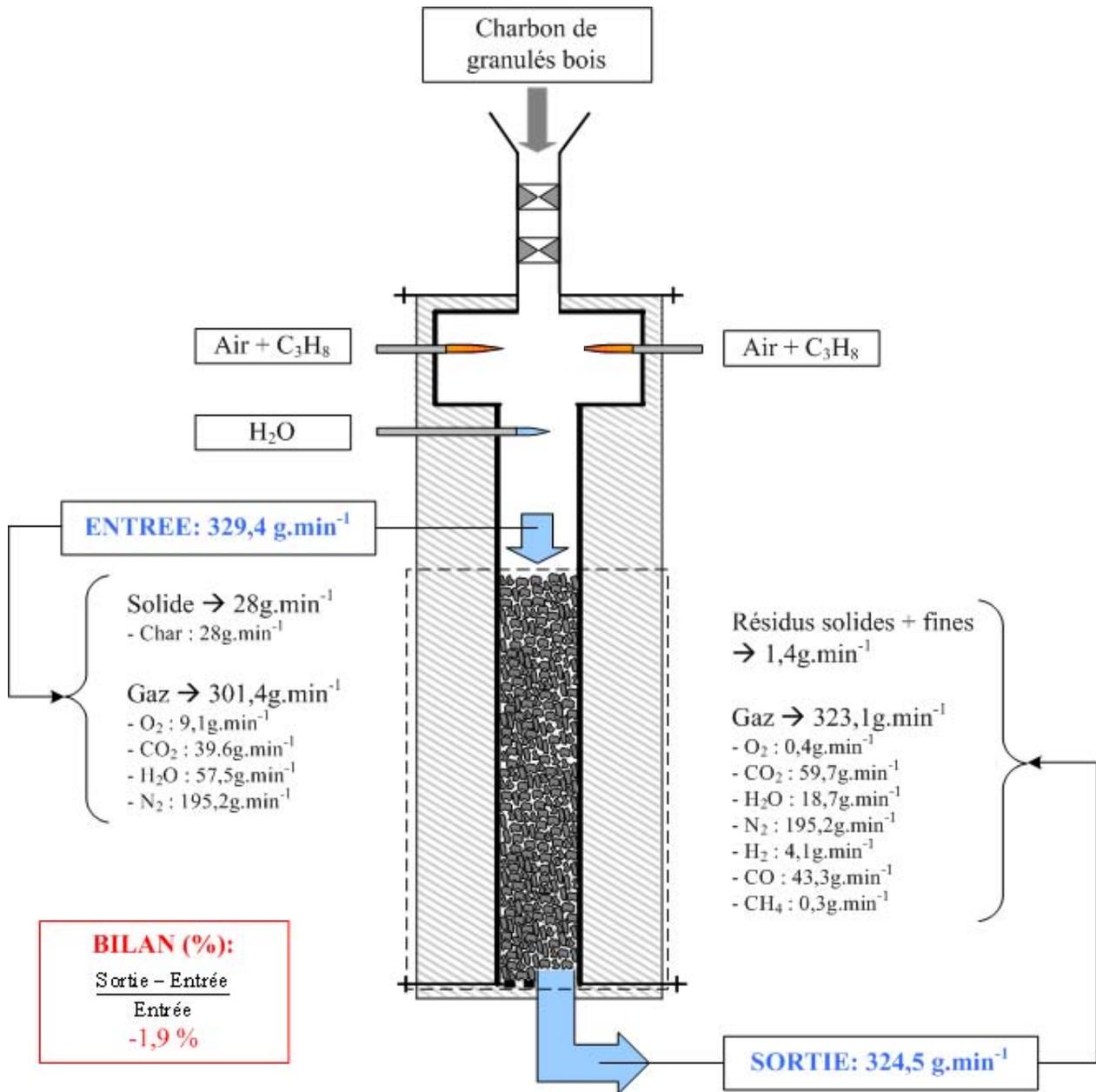


Figure III-11 : Définition du système considéré (en pointillé) et résultats du bilan massique

III.1.2. Bilan énergétique

Le bilan énergétique (Figure III-12) a été réalisé à l'aide des mesures de température, des débits de charbon, de résidus et de gaz en entrée et en sortie du réacteur. L'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\underbrace{\dot{m}_{\text{char}} h_{\text{char}} + \sum_j \dot{m}_j h_j}_{\text{Entrée}} - \underbrace{\left(\dot{m}_{\text{res}} h_{\text{res}} + \sum_j \dot{m}_j h_j \right)}_{\text{Sortie}} - \dot{Q}_{\text{pertes}} = 0 \quad (\text{Eq. Chap III-4})$$

Où :

\dot{Q}_{pertes} [W] représente les pertes thermiques par convection au niveau de la paroi extérieure du réacteur. Les pertes par rayonnement, estimées à 24W, ont été négligées.

\dot{m}_{char} , \dot{m}_{res} et \dot{m}_j [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$] sont respectivement les débits massiques du charbon, du résidu solide et des espèces gazeuses j déterminés dans le bilan massique.

h_{char} , h_{res} et h_j [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] sont les enthalpies de formation du char, du résidu solide et des espèces gazeuses j . Ces dernières s'écrivent :

$$h_k(T) = h_k^{T_0} + \int_{T_0}^T C_{p(k)}(T) \cdot dT \quad \forall k = \text{char, res, gaz } j \quad (\text{Eq. Chap III-5})$$

Où :

$h_k^{T_0}$ [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$] est l'enthalpie de formation du composé k à la température T_0 . A noter que l'enthalpie standard de formation du char et du résidu est supposée être celle du carbone. Elle est donc égale à 0. Celles de l' H_2 , de l' O_2 et du N_2 sont également égale à 0.

$C_{p(k)}(T)$ [$\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$] est la capacité calorifique à pression constante du composé k qui s'exprime selon une fonction polynomiale de la température présentée en Annexe C.

T [K] est la température.

Les pertes thermiques ont été estimées à 0,77 kW à partir de mesures de la température moyenne sur la paroi externe du réacteur (62°C) et de la température ambiante (20°C), et en considérant un coefficient de transfert convectif de chaleur de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$. Nous avons vérifié qu'une variation de $\pm 20\%$ de cette estimation n'avait qu'une faible influence sur le bilan global ($\pm 1,36\%$).

La température d'entrée du charbon est estimée à 524°C. Elle correspond à la température moyenne entre celle du charbon à l'entrée du réacteur (20°C) et celle des gaz mesurée par le thermocouple T_3 (Figure III-7), 10 cm au dessus du lit (1028°C). Nous avons vérifié qu'une variation de $\pm 200^\circ\text{C}$ de la température d'entrée du charbon n'entraîne qu'une faible variation du bilan global ($\pm 1,4\%$).

La précision des mesures de température est d'environ 1%. Elle a été estimée à l'aide des trois expériences de répétabilité.

Les résultats du bilan énergétique pour l'expérience de référence sont présentés en Figure III-12 : une différence de 8,8% (de l'énergie entrante) entre les énergies entrantes et sortantes a été mesurée.

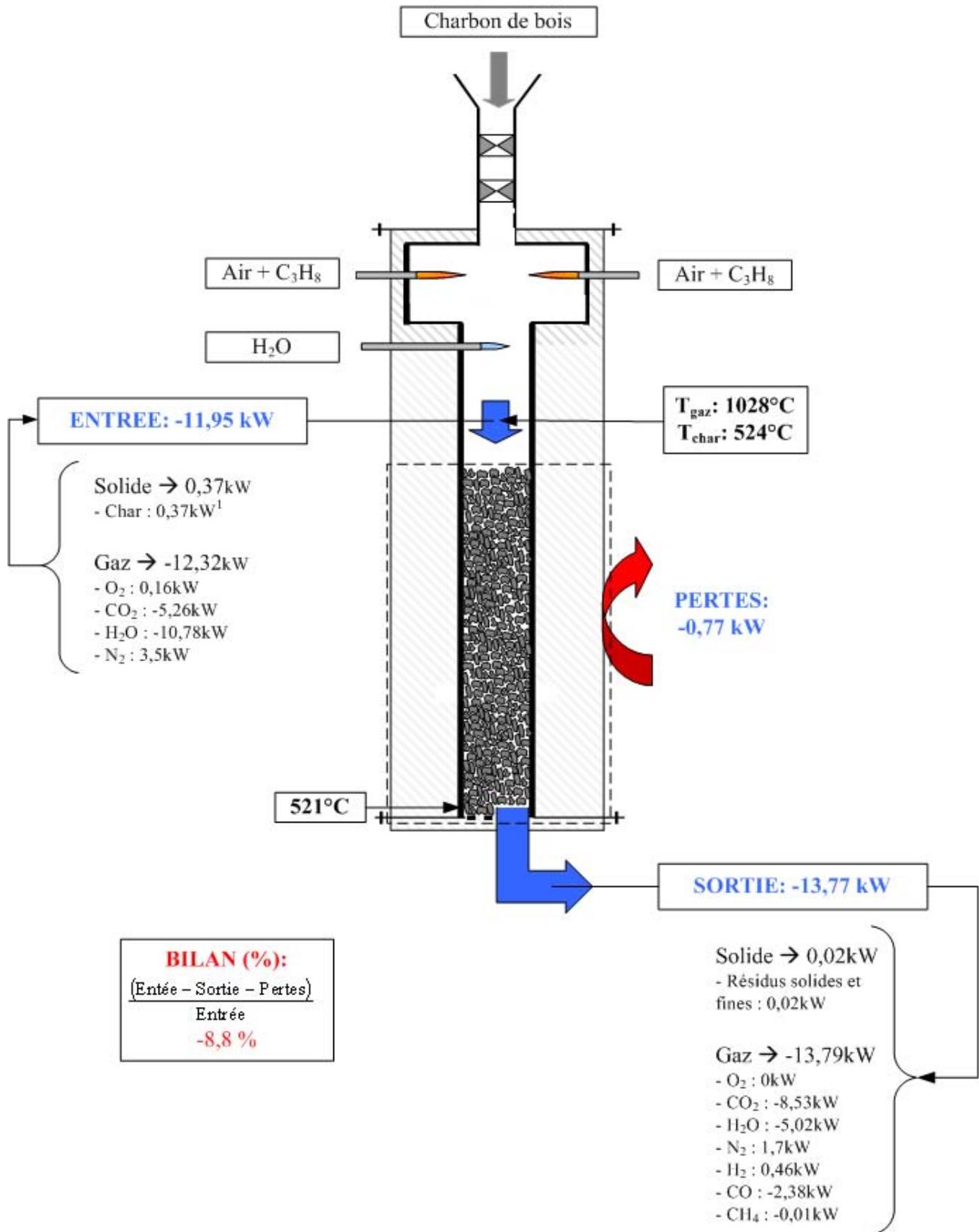


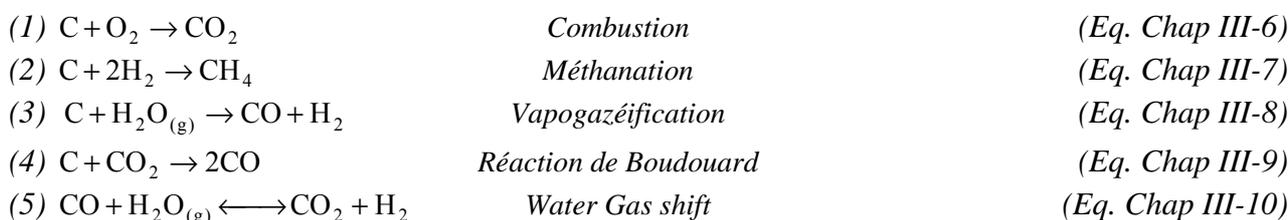
Figure III-12 : Résultats du bilan énergétique réalisé sur l'expérience de référence

III.2. CONTRIBUTION DES REACTIONS MISES EN JEU

III.2.1. Cas de l'expérience de référence

A partir du bilan massique, nous proposons de déterminer la contribution des principales réactions mises en jeu dans le processus de gazéification sur la consommation de carbone et sur la production des espèces gazeuses. Nous pourrions ensuite évaluer la contribution de ces réactions sur la consommation et la production d'énergie dans le lit.

La méthode que nous proposons consiste tout d'abord à considérer un nombre limité de réactions pouvant intervenir dans la production ou la consommation d'une espèce chimique. Le nombre de réaction doit être suffisamment faible pour s'assurer de l'unicité de la contribution calculée. Le jeu de réaction retenu pour décrire le processus de gazéification est le suivant :



En raison des faibles niveaux de températures et de pressions dans le lit, et du faible temps de séjour des gaz, la réaction de reformage du méthane est très limitée et n'est donc pas prise en compte.

Ensuite, la contribution de chacune de ces cinq réactions été ajustée en minimisant la différence entre les débits molaires calculés et mesurés pour chaque espèce : H_2 , O_2 , CH_4 , CO , H_2O , CO_2 et Carbone.

Dans le Tableau III-4, les débits molaires théoriques consommés/produits par les cinq réactions sont présentés sur les cinq premières lignes. La sixième ligne est la somme des débits molaires pour chaque espèce. La 7^{ème} ligne indique les débits molaires mesurés expérimentalement. La dernière ligne rend compte des écarts entre les valeurs calculées et mesurées.

A noter que lorsqu'une valeur est fixée sur une ligne donnée, les autres valeurs de cette même ligne sont automatiquement calculées conformément à la stoechiométrie de la réaction.

Les débits théoriques sont ajustés de la manière suivante :

- Tout d'abord, la consommation d' O_2 par la réaction de combustion (1) est complétée car cette réaction est la seule responsable de la consommation d' O_2 mesurée. La production de CO_2 et la consommation de carbone sont naturellement déduites.
- Nous procédons de manière identique pour la réaction de méthanation, seule responsable de la production de CH_4 mesurée.

- Ensuite, la consommation/production théorique de CO est ajustée simultanément à la main pour les trois réactions restantes, de manière à minimiser la moyenne quadratique des écarts entre les valeurs calculés et mesurées (dernière ligne).

La différence entre les valeurs théoriques et les valeurs mesurées est toujours inférieure à 7% pour chaque espèce. Nous précisons que la contribution des réactions calculées est la seule qui permet de minimiser la somme des écarts entre les débits mesurés et les débits calculés. D'autres contributions peuvent être proposées mais celles-ci s'éloignent des mesures expérimentales.

Ces différences peuvent s'expliquer par :

- le choix des réactions retenues ;
- la présence d'environ 4%mass. de matières volatiles dans le charbon d'alimentation (Tableau III-2) qui n'a pas été pris en compte dans le bilan de matière et qui est l'origine de la production/consommation de certaines espèces gazeuses mesurées.

Tableau III-4 : Bilan molaire théorique et expérimental pour chaque espèce chimique en considérant un jeu de cinq réactions (cas de l'expérience de référence)

	H ₂ ⁽¹⁾	O ₂ ⁽¹⁾	CH ₄ ⁽¹⁾	CO ⁽¹⁾	CO ₂ ⁽¹⁾	H ₂ O ⁽¹⁾	Carbone ⁽¹⁾
(1) C + O ₂ → CO ₂		-0,27			0,27		-0,27
(2) C + 2H ₂ → CH ₄	-0,04		0,02				-0,02
(3) C + H ₂ O _(g) → CO + H ₂	1,49			1,49		-1,49	-1,49
(4) C + CO ₂ → 2CO				0,74	-0,37		-0,37
(5) CO + H ₂ O _(g) ↔ CO ₂ + H ₂	0,57			-0,57	0,57	-0,57	
Total valeurs calculées	2,02	-0,27	0,02	1,65	0,47	-2,06	-2,14
Valeurs mesurées	2,04	-0,27	0,02	1,55	0,46	-2,15	-2,21
Ecart = $\frac{(\text{Mes} - \text{Calc})}{\text{Mes}}$ (en %)	0,9	0,0	0,0	-6,9	-3,5	-4,5	-3,1

(1) Débit molaire de chacune des espèces (mol.min⁻¹)

A partir des débits calculés (Tableau III-4), nous avons déterminé la contribution de chaque réaction dans la production et la consommation des espèces :

$$\text{Contr}_i = \frac{(\dot{m}_{\text{calc},k})_i}{(\dot{m}_{\text{calc},k})_{\text{tot}}} * 100 \quad \forall k = \text{char, res, gaz } j \quad (\text{Eq. Chap III-11})$$

Avec :

Contr_i [%], la contribution de la réaction i sur la consommation/production de l'espèce k

($\dot{m}_{\text{calc},k}$)_i [mol.min⁻¹], consommation/production de l'espèce k par la réaction i

$(\dot{m}_{\text{calc},k})_{\text{tot}}$ [mol.min⁻¹], consommation/production de l'espèce k par l'ensemble des réactions

Les contributions calculées sont synthétisées sur la Figure III-13.

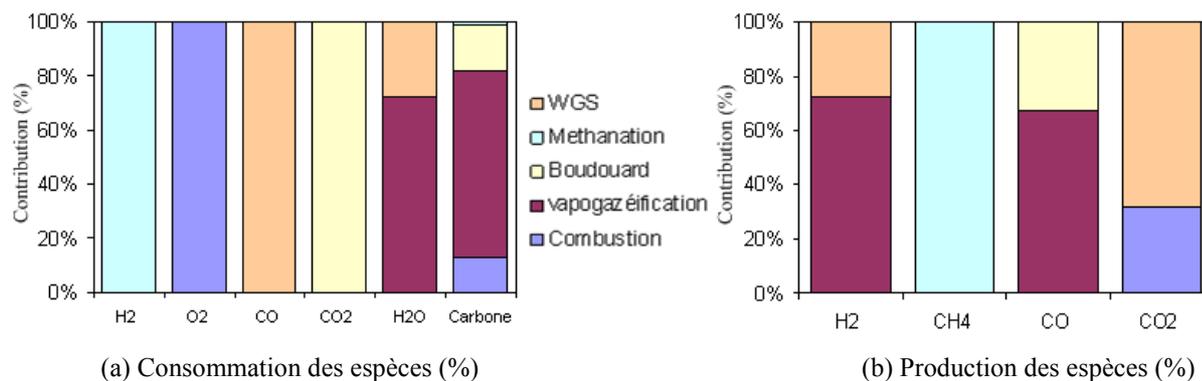


Figure III-13 : Contribution des réactions à la consommation (a) et à la production (b) des espèces

La Figure III-13-a montre que le carbone solide (char) est consommé :

- à 69% par la vapogazéification ;
- à 13% par la combustion ;
- à 17% par la réaction de Boudouard ;
- à 1% par la méthanation.

Dans nos conditions opératoires, la contribution de la réaction de Boudouard est faible devant celle de la vapogazéification. Ce résultat est dû d'une part à la différence entre les cinétiques réactionnelles des deux réactions [144, 145] et d'autre part à la concentration de CO₂ qui est deux fois plus faible que celle de H₂O.

On remarque que la réaction de WGS agit dans le sens direct, c'est-à-dire qu'elle consomme de l'H₂O et du CO pour produire de l'H₂ et du CO₂. Elle est notamment responsable de la consommation de 18% de la vapeur d'eau, le reste (82%) participant à la vapogazéification.

En ce qui concerne la contribution des réactions aux espèces produites (Figure III-13-b), la réaction de WGS joue un rôle significatif sur la production d'H₂ (28%) dont la majeure partie résulte de la vapogazéification.

A partir des débits molaires totaux calculés dans le Tableau III-4, nous avons aussi déterminé la contribution des réactions sur la production et la consommation d'énergie :

- Pour la production :

$$\text{Contr}_i = \frac{(\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k}}{\sum_i^N ((\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k}) + \sum_k^M \dot{m}_{k,e} \int (Cp_k \cdot dT)_e} * 100 \quad (\text{Eq. Chap III-12})$$

Où :

$(\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k}$ [J.min⁻¹] est le flux d'énergie produite par la réaction i.

$\sum_i^N \left((\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k} \right)$ [J.min⁻¹] est le flux d'énergie produite par l'ensemble des réactions exothermiques i (combustion, méthanation et WGS). N est le nombre de réaction exothermiques. A noter que la réaction WGS est exothermique dans les conditions opératoires de référence.

$\Delta H_r^{T_{\text{moy}}}$ est l'enthalpie de réaction à la température moyenne de réaction T_{moy} qui est égale à 774°C. Cette valeur correspond à la température moyenne des gaz entre l'entrée et la sortie du lit.

$\sum_k^M \dot{m}_{k,e} \int (Cp_k \cdot dT)_e$ [J.min⁻¹] est le flux d'énergie sensible apportée par le débit de gaz et de char à l'entrée du lit. M est le nombre total de composé k (char, espèces j)

$\dot{m}_{\text{calc},k}$ [mol.min⁻¹] est le débit molaire de l'espèce k , consommée ou produite par la réaction. Ce débit est celui présenté dans le Tableau III-4.

$\dot{m}_{k,e}$ [mol.min⁻¹] est le débit molaire de l'espèce k en entrée du réacteur. Ce débit est celui présenté sur la Figure III-11.

- Pour la consommation :

$$\text{Contr}_i = \frac{(\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k}}{\sum_i^N \left((\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k} \right) + Q_{\text{pertes}} + \sum_k^M \dot{m}_{k,s} \int (Cp_k \cdot dT)_s} * 100 \quad (\text{Eq. Chap III-13})$$

Où :

$(\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k}$ [J.min⁻¹] est le flux d'énergie consommée par la réaction i .

$\sum_i^N \left((\Delta H_r^{T_{\text{moy}}})_i \cdot n \cdot \dot{m}_{\text{calc},k} \right)$ [J.min⁻¹] est le flux d'énergie consommée par l'ensemble des réactions endothermiques i (vapogazéification et réaction de Boudouard). N est le nombre de réaction endothermique.

$\Delta H_r^{T_{\text{moy}}}$ est l'enthalpie de réaction à la température moyenne de réaction T_{moy} qui est égale à 774°C. Cette valeur correspond à la température moyenne des gaz entre l'entrée et la sortie du lit.

Q_{pertes} [J.min⁻¹] est le flux d'énergie perdue au niveau des parois du réacteur.

$\sum_k^M \dot{m}_{k,s} \int (Cp_k \cdot dT)_s$ [J.min⁻¹] est le flux d'énergie sensible évacuée par le débit de gaz et de résidus à la sortie du lit. M est le nombre total de composé k (résidu, espèces j)

$\dot{m}_{\text{calc},k}$ [mol.min⁻¹] est le débit molaire de l'espèce k , consommée ou produite par la réaction endothermique. Ce débit est celui présenté dans le Tableau III-4.

$\dot{m}_{k,s}$ [mol.min⁻¹] est le débit molaire de l'espèce k en sortie du réacteur. Ce débit est celui présenté sur la Figure III-11.

La contribution des différentes sources de consommation ou de production d'énergie est présentée sur la Figure III-14.

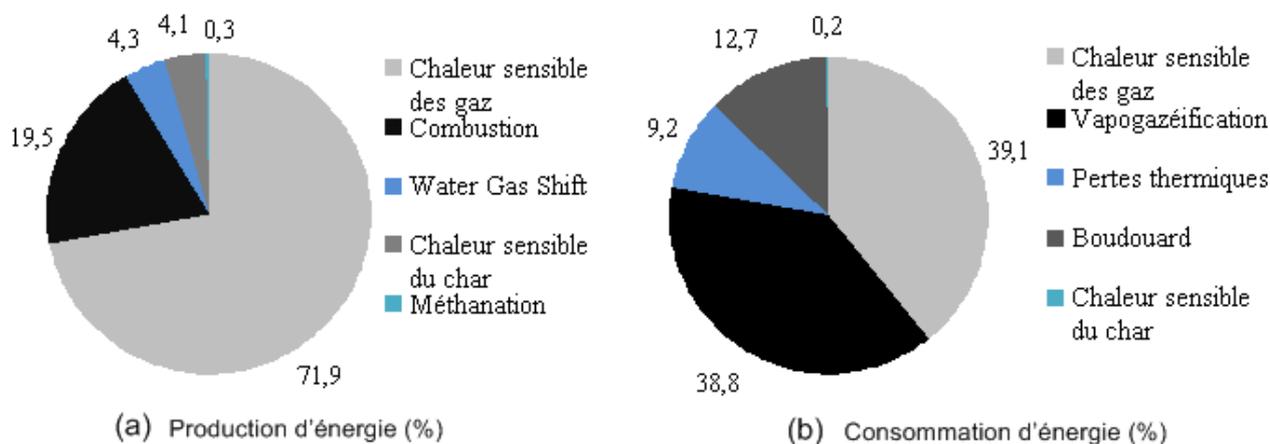


Figure III-14 : Répartition des sources de production (a) et de consommation (b) de chaleur dans le lit de charbon (en %)

La Figure III-14 (a) regroupe les différentes sources d'énergie apportées au lit de charbon. La principale est la chaleur sensible des gaz et représente 72% dont 39% provenant de N₂ et 23% de H₂O. Les réactions de combustion et de WGS ne sont pas négligeables ; elles fournissent respectivement 19,5% et 4,3% de l'énergie totale au système.

En ce qui concerne la consommation d'énergie (Figure III-14 - b), la réaction de vapogazéification est importante et représente 38,8%. L'énergie sensible contenue dans les gaz en sortie représente elle 39,1% de l'énergie totale. Ce résultat montre l'importance de valoriser l'énergie thermique du gaz de synthèse en aval du procédé de gazéification, comme par exemple en réchauffant les gaz réactifs (air, vapeur d'eau), en séchant ou pyrolysant la biomasse ou en alimentant un réseau de chaleur. Enfin, on peut mentionner que la part des pertes thermiques (9,2%) est relativement importante en raison de la faible dimension de l'installation : elles sont bien supérieures à celles existantes dans les réacteurs industriels qui sont en général comprises entre 3 à 5% pour lesquels le rapport surface sur volume est plus favorable.

III.2.2. Cas des autres expériences

La contribution des réactions chimiques au bilan énergétique a été également déterminée pour les autres expériences. Ainsi, nous avons observé que pour une température d'attaque du lit plus faible (970°C au lieu de 1030°C) la contribution de chaque réaction aux bilans matière et énergétique reste identique à celle présentée ci-dessus. Par ailleurs, nous avons constaté que la gazéification de charbons de plaquettes forestières conduisait également aux mêmes conclusions.

Par contre, une réduction de la concentration en vapeur d'eau en entrée (13% au lieu de 28%) entraîne des changements significatifs. En particulier, on observe l'inversion du sens de la réaction WGS par rapport aux expériences 1, 2 et 4. La Figure III-15 présente la contribution des réactions à la consommation de matière et d'énergie. On observe que la réaction de WGS consomme du H₂ et CO₂ pour produire du CO et H₂O. L'impact de la réaction WGS est néanmoins faible dans ces conditions opératoires, la consommation en énergie représentant uniquement 0,8% de la consommation énergétique totale (Figure III-15-b).

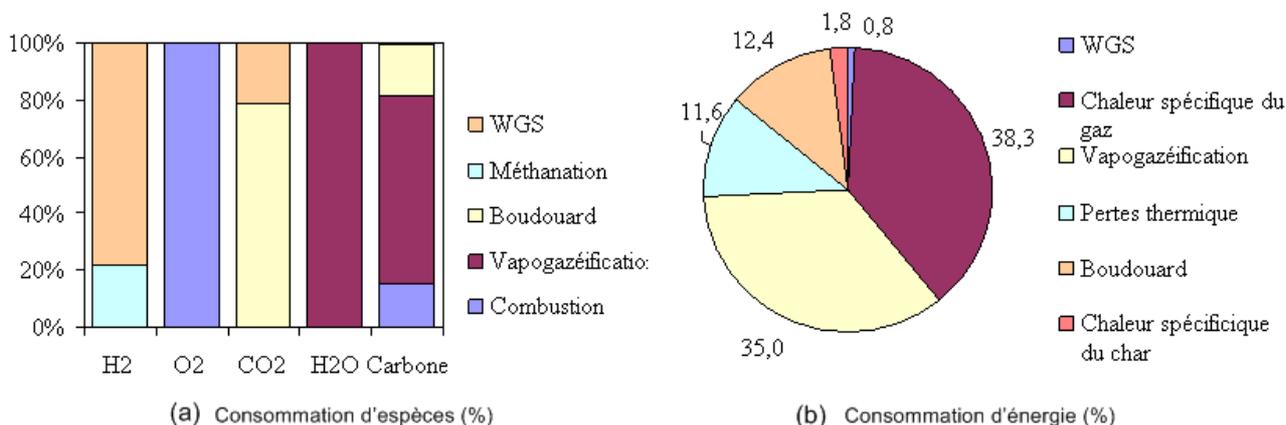


Figure III-15 : Contribution des réactions (en %) à la consommation d'espèces (a) et d'énergie (b) pour l'expérience à faible concentration de vapeur d'eau en entrée (Exp. 3)

III.3. IMPACT DE LA GRANULATION

Nous rappelons que l'un des objectifs principaux de la thèse est d'évaluer la possible utilisation de granulés dans les procédés étagés en vue d'ouvrir ce procédé à de nouvelles biomasses comme la balle de riz ou la paille de blé par exemple. Ainsi, nous avons évalué l'impact de la granulation en comparant la gazéification des charbons de granulés (CG) et des plaquettes forestières (CPF) dans les conditions opératoires de référence suivantes :

- température d'attaque : 1030°C ;
- concentration en H₂O : 28%vol.

Nous avons réalisé ces expériences en triplicat en vue de vérifier la répétabilité des résultats, en particulier ceux obtenus à partir de la technique de prélèvement du lit par tranches.

III.3.1. Evolution des paramètres mesurés le long du lit de charbon

Dans cette partie, nous présentons pour les deux charbons étudiés (CG et CPF) l'ensemble des profils obtenus.

Les profils déterminés à l'aide de la technique de prélèvement du lit tels que la densité du lit, de vitesse des particules et de taux de cendres sont illustrés en Figure III-16 avec à gauche ceux relatifs au CPF et à droite ceux relatifs aux CG. On remarque tout d'abord une bonne répétabilité de nos expériences, qui confirme la fiabilité de la méthode de prélèvement développée. Les écarts observés sont discutés par la suite. Les chiffres

des grandeurs donnés par la suite dans le texte correspondent aux valeurs moyennées pour ces trois expériences.

Les deux graphiques du haut de la Figure III-16 comparent l'évolution de la vitesse des particules. Tout d'abord, on remarque que les profils de vitesse ont été tracés en moyenne jusqu'à 53 cm pour les CPF et jusqu'à 18 cm pour les CG. Ces deux hauteurs correspondent à celles où a été récupéré le dernier traceur lors du prélèvement du lit. A ces hauteurs, le temps de séjour est de 4h si on se réfère au §II.2.2 de ce chapitre.

Par ailleurs, la répétabilité des profils de vitesse n'est pas très bonne. Ces écarts sont attribués à l'écoulement des particules le long du réacteur. Ces dernières peuvent avoir des vitesses différentes selon leur position radiale. En effet, les trois pièces de céramique injectées en même temps dans le réacteur étaient souvent récupérées dans des tranches adjacentes (hauteurs différentes). De plus, la dispersion des résultats est plus importante dans le cas des CPF. Deux causes sont envisageables :

- la vitesse des particules de CPF étant plus importante, nous pensons que l'hétérogénéité de l'écoulement des particules par rapport à leur position radial dans le lit est favorisée.
- la densité des CPF étant plus faible, les tranches de lit prélevées étaient plus épaisses (5cm contre 3cm pour les CG). Dès lors, la précision des mesures de vitesse est plus faible pour les expériences avec les CPF que pour celles avec les CG.

A partir de ces profils de vitesse, et en supposant qu'elle n'évolue plus dans la partie inférieure, le temps de séjour total des particules de CG et de CPF est estimé à environ 30h et 6h respectivement.

La vitesse initiale des particules de CPF et de CG est respectivement de 0,70 et de 0,24 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Une réduction brutale de la vitesse est observée dans les zones 0-6cm pour les CPF et 0-2cm pour les CG : la vitesse diminue de 57% (CPF) et 47% (CG) de leur valeur initiale dans ces zones. En dessous de ces zones, la vitesse diminue plus lentement dans les deux cas. Les causes de cette évolution sont présentées dans la suite de ce chapitre (§III.3.3).

La seconde paire de graphique (Figure III-16-b) compare les profils de densité du lit. La densité initiale du lit de charbon est de 127 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ et de 370 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les CPF et les CG respectivement. Dans les deux cas, la densité du lit diminue rapidement entre 0 et 5cm. Elle reste ensuite à peu près constante autour de 68 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les CPF et de 170 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ pour les CG, ce qui correspond à une chute respective de 46% et de 55%. L'évolution de cette grandeur est contrôlée par de nombreux phénomènes, tels que le régime des réactions chimiques, la fragmentation et le réarrangement des particules. Cet aspect sera approfondi dans la suite (III.3).

La dernière paire de graphique au bas de la Figure III-16 compare les profils des taux de cendres dans le lit de charbon. Le taux de cendres du charbon avant alimentation est de 1,76% et 1,42% (%mass. sur sec) pour respectivement les CPF et les CG. Pour chaque charbon, le taux de cendres augmente progressivement pour

atteindre 38% à 39 cm pour les CPF, et 16% à 15 cm pour les CG. Les écarts importants des taux de cendres finaux des CPF et CG doivent être relativisés : ils correspondent à des taux de conversion proches de 97% et 92% respectivement.

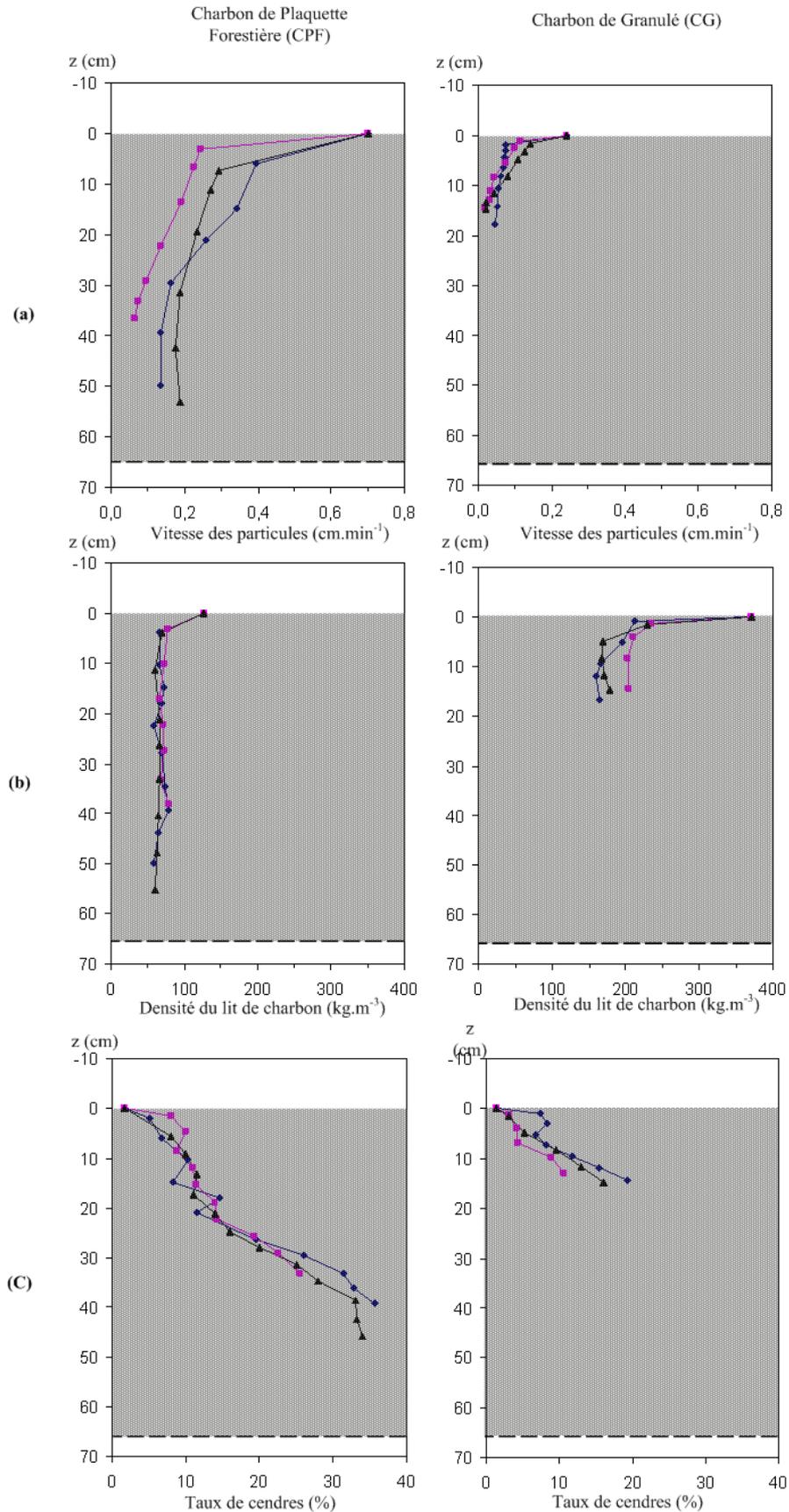


Figure III-16 : Profils de vitesse des particules (a), de densité du lit de charbon (b) et du taux de cendres (c) pour les CPF et les CG (Exp. 1 et 2)

L'examen des profils de concentrations des espèces gazeuses et de température dans le lit (Figure III-17) va permettre de déterminer le comportement thermochimique du lit. Les profils de pertes de charges (Figure III-17) vont fournir des éléments de réponses concernant les pertes de charges importantes observées dans les réacteurs industriels de gazéification étagée. A noter qu'en raison de la très faible dispersion des résultats obtenue lors des tests de répétabilité, nous présentons la moyenne des profils calculée.

Les deux graphiques en haut de la Figure III-17 comparent les profils de concentration en CO_2 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 et O_2 entre les CPF à gauche et les CG à droite.

Dans les deux cas, les concentrations en H_2 et CO atteignent 90% de leur valeur finale au bout de 10 cm. Sur cette distance, tout l' O_2 est consommé. Ces variations importantes indiquent la présence d'une zone très réactive en haut du lit, où se produisent toutes les réactions. La combustion, qui est exothermique, fournit de l'énergie dans les dix premiers centimètres du lit de gazéification.

La concentration en CO_2 reste relativement constante tout le long du lit. En réalité, elle résulte d'une compétition entre plusieurs réactions : a minima la réaction de Boudouard qui consomme du CO_2 et les réactions du gaz à l'eau (WGS) et de combustion du char qui produisent du CO_2 [11]. Nous pensons donc que la production et la consommation de CO_2 issues de ces réactions se compensent.

L'impact du conditionnement de la biomasse (plaquette ou granulé) sur la qualité du gaz de synthèse est nul. En effet, la gazéification en lit fixe de CG et CPF dans nos conditions opératoires produit un gaz de synthèse de composition similaire (sur base humide) :

- 15%vol. d' H_2 ;
- 11%vol. de CO ;
- 10%vol. de CO_2 ;
- 12%vol. de H_2O ;
- 0,2%vol. de CH_4 .

Le graphique en bas à gauche de la Figure III-17 compare les profils de température dans les deux lits de charbon. La température du gaz d'attaque est de 1030°C dans les deux cas. Entre 0 et 10 cm, la température diminue rapidement jusqu'à 850 et 810°C pour respectivement les CPF et les CG. Puis, elle décroît plus faiblement dans la zone en aval. Ces résultats confirment la présence d'une zone très réactive dans la partie haute du lit où des réactions compétitives se déroulent simultanément, parmi lesquels les réactions endothermiques de vapogazéification et de Boudouard sont prédominantes. En dessous de cette zone, les faibles températures induisent un ralentissement des réactions endothermiques qui s'observe à travers les faibles baisses de température.

A 10cm, l'écart de température entre les CPF et les CG s'expliquent par un taux de conversion plus élevé dans le cas des CG. Nous verrons par la suite, en §III.3.2, qu'à cette hauteur le taux de conversion est de 85 et 80% pour les CG et les CPF respectivement.

Enfin, le graphique en bas à droite de la Figure III-17 expose les profils de perte de charge obtenus pour les CPF et les CG. Dans les deux cas, elle est mesurée à trois hauteurs différentes : en entrée du lit, à 30 cm, et 65 cm. La perte de charge de la zone de conversion est inférieure à 3,5 mbar pour le lit de CG et à 13 mbar pour le lit de CPF. Même à 95% de conversion (valeur présentée dans le §III.3.2), la perte de charge est dans les deux cas négligeable par rapport à celle observée dans les réacteurs industriels. Cette différence peut s'expliquer par :

- le taux de conversion de 95%, relativement faible par rapport à celui atteint dans les réacteurs industriels (97-98%) ;
- l'absence de fines dans notre charbon d'alimentation (cf. §0) ;
- la fragmentation du charbon induite par le système de déchargement des réacteurs industriels.

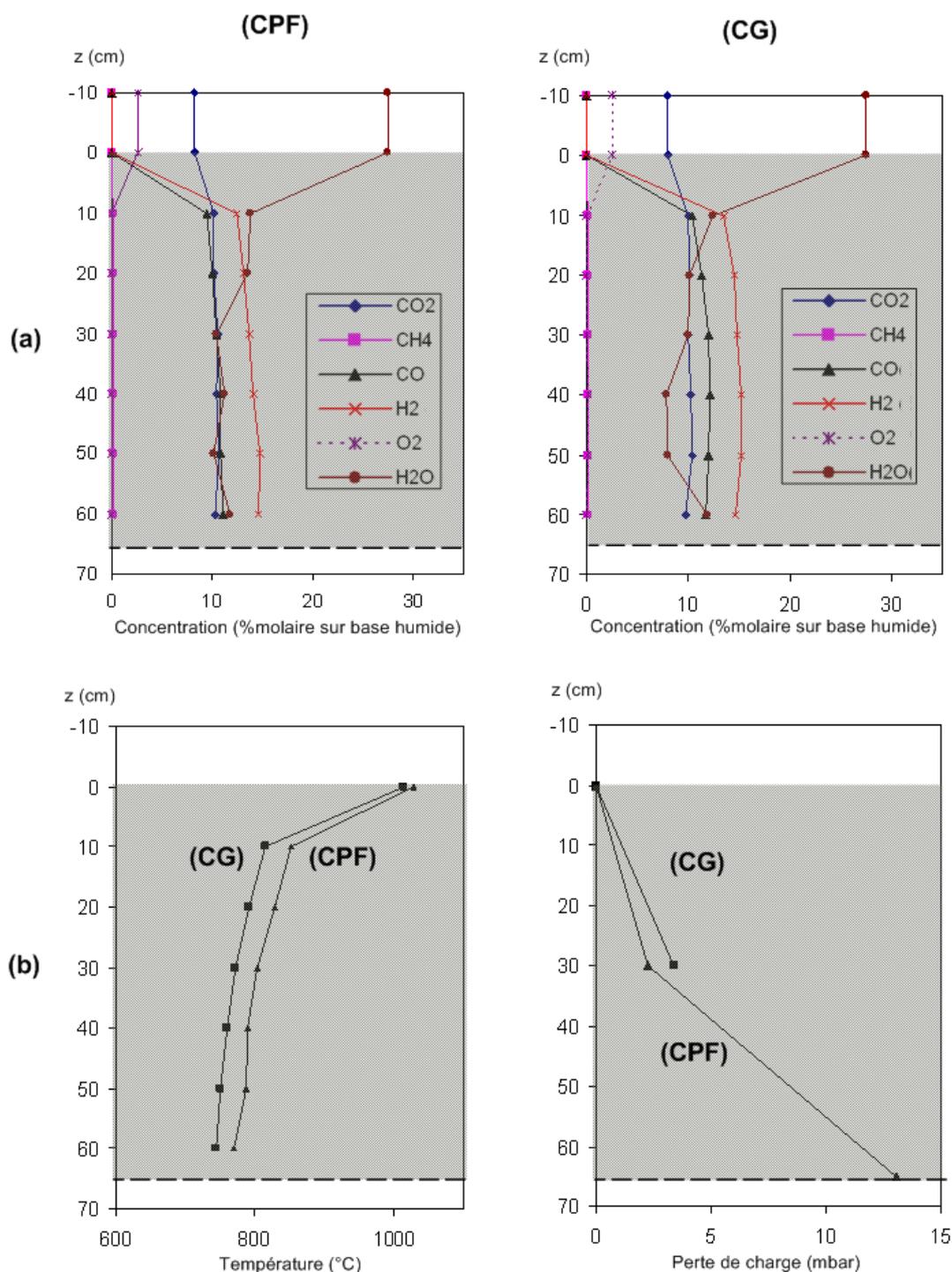


Figure III-17 : Profils de concentration molaire des espèces gazeuses (a) et de température et de perte de charge (b) le long du lit pour les CPF et les CG (Exp. 1 et 2)

III.3.2. Profils de conversion

Dans cette partie, nous comparons les profils de conversion de gazéification des CPF à gauche et des CG à droite (Figure III-18). Ces graphiques exposent trois profils de conversion obtenus à partir des trois méthodes présentées précédemment (§II.2.3). Ces profils s'appuient sur les résultats présentés sur la Figure III-16 et 17. A noter que chaque profil est une moyenne des profils obtenus à partir des trois expériences de répétabilité.

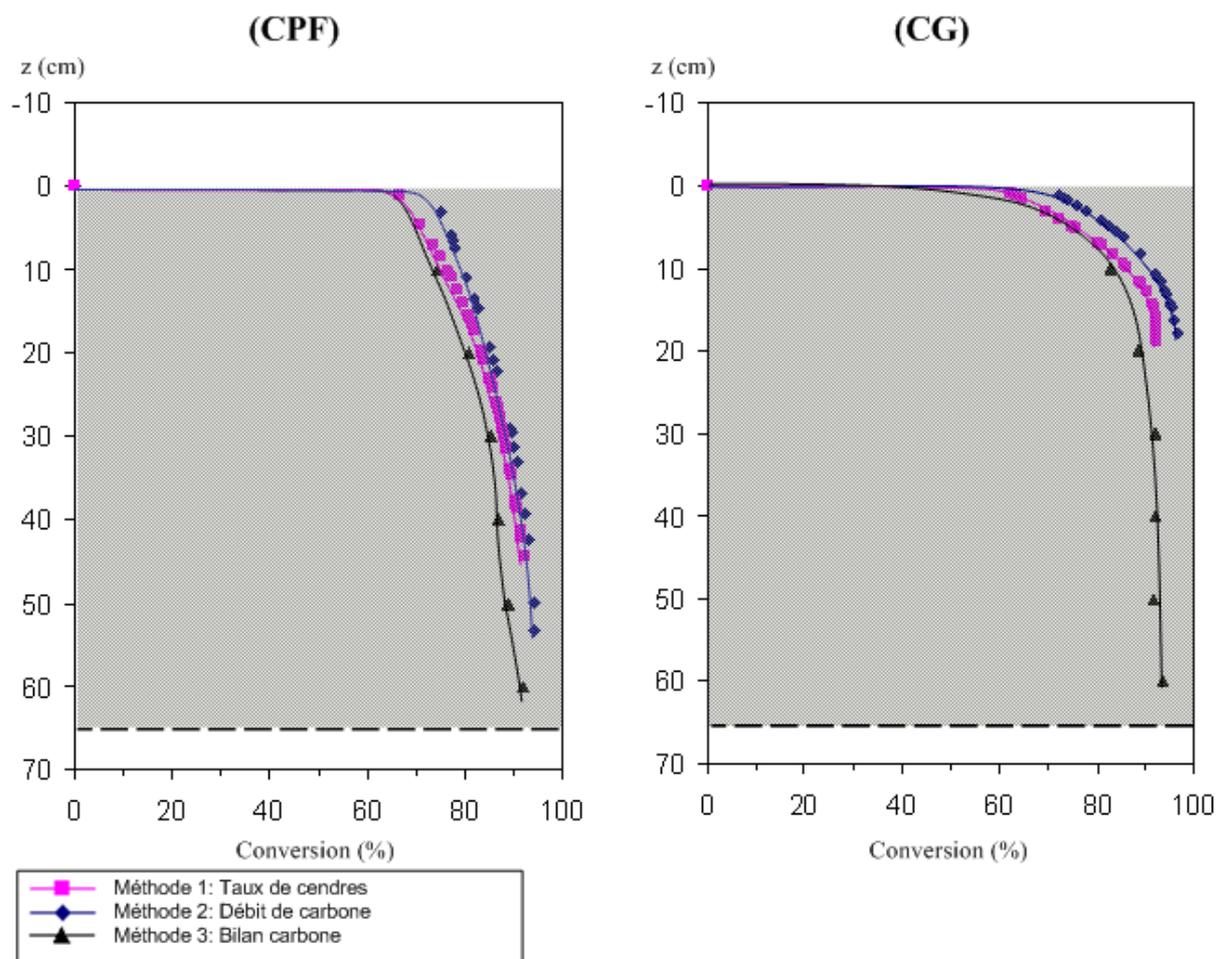


Figure III-18 : Profils de conversion dans le lit de CPF (gauche) et de CG (droite) (Exp. 1 et 2)

Tout d'abord, pour les deux charbons, les trois méthodes de détermination donnent des résultats similaires. Ces trois méthodes permettent de confronter les mesures de taux de cendres avec les mesures de densité et de vitesse, et les mesures de concentration des espèces gazeuses. La faible dispersion de la conversion entre les méthodes prouve la qualité et la cohérence des mesures réalisées.

On remarque que les premiers points expérimentaux sont obtenus à 62% et 69% de conversion pour les CPF et les CG respectivement. Ces niveaux élevés de conversion sont atteints respectivement à 3 cm et 1 cm de la surface du lit. Ce résultat montre qu'il existe, en entrée du lit, une zone de quelques centimètres d'épaisseur et extrêmement réactive qui contribue à la conversion de la majorité du charbon en gaz de synthèse.

A une hauteur de 10 cm, le taux de conversion est d'environ 80% pour les CPF et 85% pour les CG. Cette différence est attribuée au temps de séjour 3 fois plus long pour les CG (Figure III-16-b, profils de vitesse).

Au-delà de 10 cm, l'augmentation de la conversion est faible. Ceci peut être attribué aux faibles niveaux de température et concentration en vapeur d'eau observés sur la Figure III-17. La conversion finale est dans les deux cas d'environ 95%. Cette valeur est atteinte à environ 18 cm pour les CG et 53 cm pour les CPF. La température et la composition des gaz en entrée étant similaire pour les deux types de charbons, cette différence s'explique par une vitesse plus importante des particules de CPF. En aval de cette zone, la conversion des CG calculée par la méthode 3 (bilan carbone) est constante, il n'y a plus de réaction.

L'examen des profils de conversion montrent que les deux lits sont très différents. Dans le cas des CPF, la hauteur du lit de 65 cm est bien adaptée à la hauteur de la zone de conversion du lit de charbon qui est de 53 cm. Dans le cas des CG, il existe une zone de 47 cm dans laquelle il n'y pas de réaction et qui pourrait être à l'origine de pertes de charge importantes à l'échelle industrielle. Une réduction de la hauteur des réacteurs industriels peut être envisagée pour améliorer la conduite et la conversion de l'étape de gazéification du char.

III.3.3. Tassement du lit

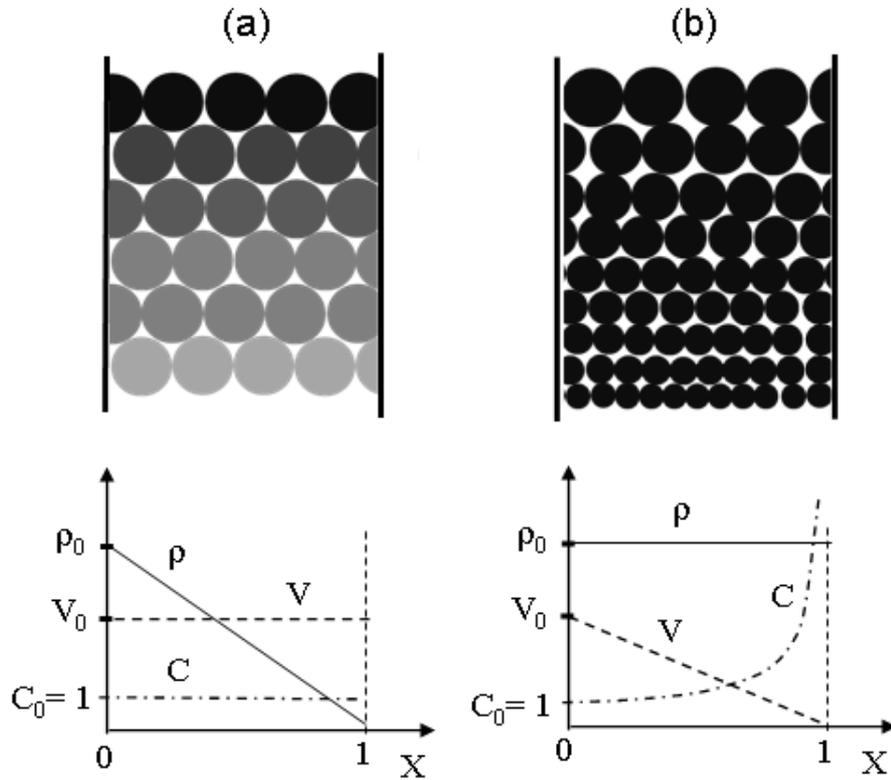
Le tassement du lit de charbon joue un rôle majeur dans le dimensionnement des réacteurs. Il a un impact direct sur l'efficacité du procédé (conversion carbone) et sur la conduite de la zone de gazéification (perte de charge). Le tassement est la conséquence du couplage de phénomènes physicochimiques et mécaniques. Dans cette partie, nous cherchons à déterminer les phénomènes responsables de la compaction (ou tassement) en nous basant sur les résultats expérimentaux obtenus.

Le tassement a clairement été observé dans nos expériences par une chute de la vitesse des particules le long du réacteur. Dans le but de quantifier ce phénomène, nous proposons d'exprimer le tassement comme le ratio entre la vitesse initiale des particules (à la surface du lit) et la vitesse à une hauteur donnée du lit :

$$C = \frac{v_{\text{char}}^0}{v_{\text{ech}}} \quad (\text{Eq. Chap III-14})$$

Tout d'abord, pour se familiariser avec cette notion, nous proposons de présenter l'évolution théorique du tassement selon la conversion dans deux situations simplifiées où les régimes de conversion des particules sont de deux types : homogène et de surface (*Chap. II-II.2*).

Dans cette approche simplifiée, les particules de char sont supposées être monodisperses et composées de carbone uniquement, et les phénomènes de fragmentation et de réarrangement n'interviennent pas. La Figure III-19 présente l'évolution du tassement selon le régime homogène (Figure III-19-a) ou de surface (Figure III-19-b).



ρ , masse volumique du lit ; V , vitesse des particules ; C , compaction du lit

Figure III-19 : Evolution de la densité et de la vitesse en fonction de la conversion d'un lit de charbon composé de particules monodispersées dans deux cas idéaux de régime de conversion des particules : conversion homogène (a) et conversion de surface (b)

Dans le cas de la conversion homogène (Figure III-19-a), il n'y a pas compaction du lit (C est constant) : la taille des particules reste constante tout le long de leur conversion ; la densité du lit diminue linéairement de sa valeur initiale jusqu'à 0 (pour 100% de conversion) ; la vitesse reste constante.

Dans le cas de la conversion de surface (Figure III-19-b), la taille des particules diminue linéairement avec la conversion : on montre que la vitesse du lit diminue linéairement de sa valeur initiale jusqu'à 0 (pour 100% de conversion) sous l'hypothèse d'un lit de sphères monodisperses composé de carbone uniquement, dans lequel la porosité interparticulaire ne varie pas. Dans ces conditions, la densité du lit reste constante. En conséquence, la compaction augmente avec la conversion de 1 jusqu'à l'infini conformément à l'Eq. Chap III-15, développée à partir des équations Eq. Chap III-2 et Eq. Chap III-14 :

$$C = \frac{v_{\text{char}}^0}{v_{\text{ech}}} = \frac{v_{\text{char}}^0}{v_{\text{char}}^0 - v_{\text{char}}^0 \cdot X} = \frac{1}{1 - X} \quad (\text{Eq. Chap III-15})$$

Dans le cas de nos expériences, le tassement C calculé pour le lit de CPF et de CG en fonction de la conversion est présenté sur la Figure III-20.

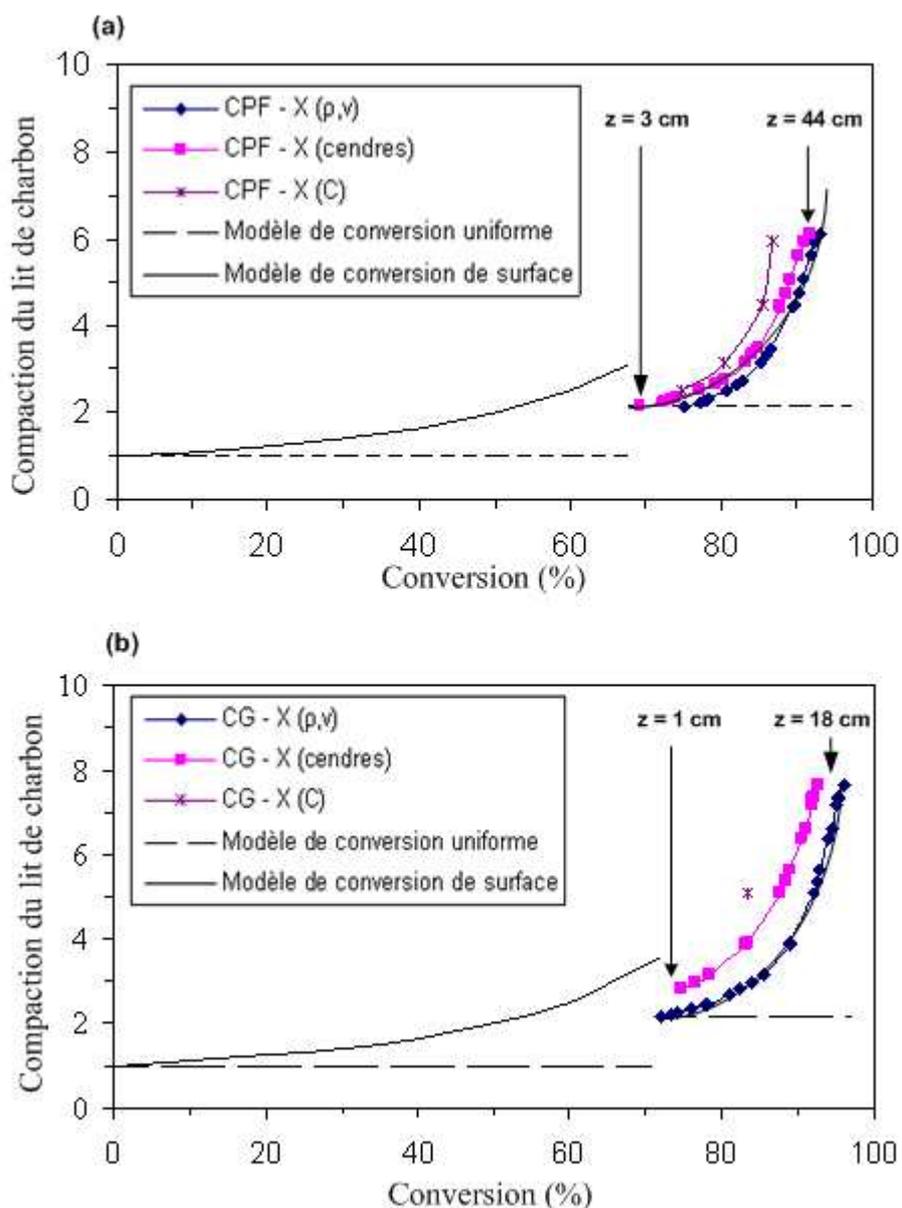


Figure III-20 : Tassement du lit en fonction de la conversion pour les CPF (a) et les CG (b)

Sur chacun des deux graphiques, les trois courbes expérimentales tracées correspondent aux trois méthodes du calcul de la conversion (§II.2.3). Nous avons aussi tracé en $X=0$ et $X \approx 70\%$, les courbes théoriques que suivraient C dans les deux situations “idéales” de conversion homogène et de surface, discutées précédemment.

Pour le lit de CPF (Figure III-20-a), la compaction est de 2,1 à 70% de conversion ($z \sim 3 \text{ cm}$). Au-delà de 70% de conversion, où tous les points expérimentaux sont présents, la compaction augmente jusqu’à 6 à 95% de conversion ($z \sim 44 \text{ cm}$).

Pour le lit de CG (Figure III-20-b), la compaction est de 2,1 à $\sim 70\%$ de conversion ($z \sim 1 \text{ cm}$). Au delà, la compaction atteint 7,6 à 95% de conversion ($z \sim 18 \text{ cm}$).

En comparant les courbes expérimentales à celles issues des modèles de conversion, nous observons que dans la première zone, avant 70% de conversion, aucun des deux modèles n’est capable de prédire le

tassement du lit. En effet, à 70% de conversion la compaction mesurée ($C=2,1$) est comprise entre celle prédite par le modèle homogène ($C=1$) et celle prédite par le modèle de surface ($C=3,3$).

Dans cette zone, la présence d'oxygène dans le gaz réactif favorise la compaction du lit étant donné que l'oxydation du char se fait en surface des particules à ces niveaux de température [20]. Dans nos conditions opératoires (3% d' O_2 dans le gaz réactif), l'oxydation est responsable de la conversion de 13% de charbon (Figure III-13). Cependant, la compaction due à la combustion reste minimale : la réaction augmente la valeur de la compaction à 1,15 pour les deux lits.

Au-delà de 70% de conversion, l'évolution de la compaction des deux lits est proche de celle simulée par le modèle de conversion de surface. Ce dernier s'avère donc approprié pour prédire le tassement entre 70 et 95% de conversion. Néanmoins, nous pensons que ce modèle simple ne décrit pas les mécanismes qui sont réellement à l'origine de la compaction. En effet, au-delà de la réduction du diamètre des particules due au régime de conversion de surface, les phénomènes mécaniques de fragmentation et les phénomènes de réarrangement des particules sont également responsables du tassement observé. Ci-dessous, nous proposons d'exposer chaque phénomène et de tenter de comparer leur impact sur la compaction observée, ceci pour chacun des charbons considérés (Tableau III-5).

(i) La diminution de la taille des particules due à un régime de conversion de surface

- Dans le cas du lit de CPF, nous pensons que l'impact de ce phénomène sur la compaction est faible. En effet, dans des études précédentes [37, 38] avec des conditions opératoires similaires aux nôtres ($T < 1100^\circ C$ et $P_{H_2O} < 30\%$), il a été montré que le régime de conversion des particules de charbon est proche d'un régime uniforme et que la taille des particules reste constante jusqu'à 60% de conversion. Au-delà de 60%, la réduction de la taille des particules est causée par la fragmentation plutôt que par la conversion.
- Pour le lit de CG composé de particules de densité élevée, nous pensons que le régime de conversion est proche d'un régime de surface en raison de limitations diffusionnelles internes importantes. Une diminution de la taille des particules due à un régime de surface est ici envisageable.

En conséquence, nous pensons que la réduction de la taille des particules due à un régime de conversion de surface, a un plus grand impact sur la compaction du lit de CG que sur celui du lit de CPF. Ceci est traduit par le nombre de + dans le Tableau III-5.

(ii) La fragmentation

Une fragmentation des particules affecterait le tassement du lit en augmentant l'étalement de la dispersion granulométrique ce qui favorise un arrangement des particules. La fragilité mécanique des particules, la

pression statique du lit exercée sur les particules, et la friction entre les particules ou entre les particules et la paroi du réacteur sont les principales causes de la fragmentation.

- La fragilité mécanique dépend de la porosité intraparticulaire et de la structure du carbone. Plus une particule est poreuse, plus elle est fragile. L'impact de ce phénomène sur la compaction est plus important pour le lit de CPF pour deux raisons. Tout d'abord, la porosité initiale des CPF est plus élevée, 0,74 au lieu de 0,51 pour les CG. De plus, contrairement aux CG, le régime de conversion des CPF est proche du régime uniforme ce qui a pour conséquence une augmentation de la porosité des particules et donc de leur fragilité avec la conversion.
- La pression statique équivalente causée par le poids du lit de charbon peut aussi impacter la fragmentation. Elle s'exprime en fonction de la hauteur du lit comme suit :

$$P(z) = \int_0^z \rho(z) \cdot g \cdot dz \quad (\text{Eq. Chap III-16})$$

A partir des profils de densité (Figure III-16-a), nous avons calculé puis tracé les profils de pression statique équivalente au sein des deux lits sur le même graphique (Figure III-21).

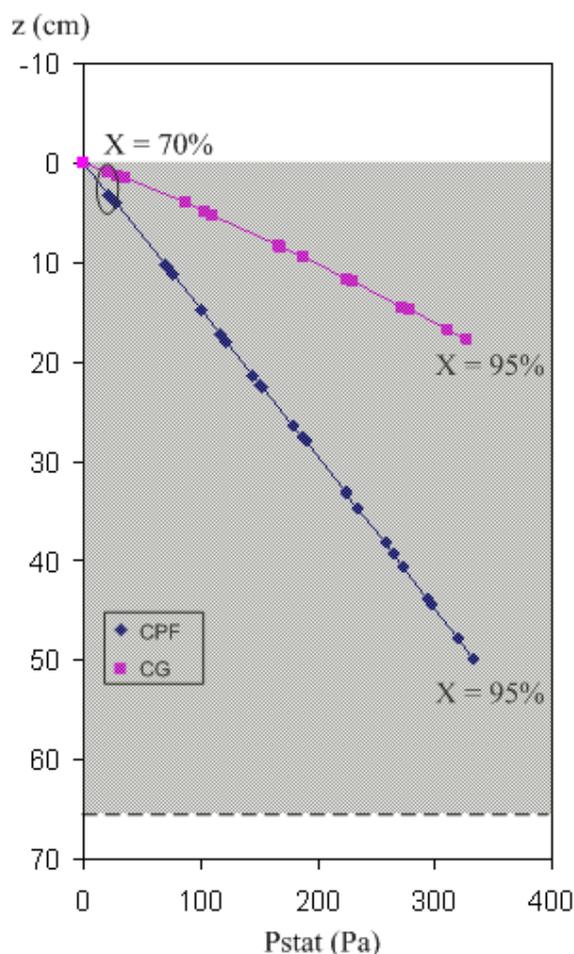


Figure III-21 : Profils de pression statique équivalente le long du lit de CPF et CG

Pour les CPF et les CG, la pression statique du lit augmente linéairement entre 70 et 95% de conversion car la masse volumique des deux lits est relativement constante. A 95% de conversion, la pression statique équivalente est faible. Elle est d'environ 350Pa c'est-à-dire 3,1cm de colonne d'eau.

A une hauteur donnée, la pression statique est toujours ~3 fois plus grande pour le lit de CG. Cette différence s'explique du fait que la densité initiale du lit de CG est 3 fois plus grande que celle du lit de CPF. Ce ratio se maintient tout le long du lit. A une conversion donnée - 70% ou bien 95% par exemple – on observe que la pression statique des 2 lits est identique : la faible densité du lit de CPF est compensée par une hauteur de lit plus élevée. Entre 0 et 95% de conversion, la pression statique a donc le même impact sur la fragmentation pour les 2 charbons considérés.

- La friction impacte la fragmentation si la vitesse des particules est importante. Ce phénomène semble toutefois négligeable dans notre étude au vue des faibles vitesses des particules : la vitesse maximale est de 7 et 3cm.min⁻¹ pour respectivement les CPF et CG.

(iii) Le réarrangement des particules

Le réarrangement des particules durant leur déplacement peut être à l'origine du tassement du lit. Ce phénomène est accentué par la dispersion de la taille des particules et de leur forme. Ici, les particules de CPF présentent une distribution granulométrique initiale plus étalée (Figure III-5) que celle des CG qui ont été produites à partir de granulés aux dimensions standardisées. Les CPF sont donc plus aptes au réarrangement (Tableau III-5).

Pour conclure, la compaction observée est similaire pour les deux lits de charbon même si les phénomènes mis en jeu sont selon nous différents. L'analyse des + et – dans le Tableau III-5 permet de conclure que la compaction est principalement contrôlée par :

- (i) la fragilité des particules, qui augmente avec la conversion pour un charbon de faible densité (CPF) ;
- (ii) le régime de conversion proche d'un régime de surface pour un charbon de haute densité.

Cependant, par rapport aux connaissances actuelles, il nous est impossible d'évaluer de manière quantitative l'impact de ces phénomènes sur le tassement.

Tableau III-5 : Contribution des différents phénomènes au tassement du lit de CPF et de CG.

	CPF	CG
Diminution de la taille des particules due au régime de conversion de surface	+	++
Fragmentation		
Fragilité mécanique: - densité initiale	+	-
- augmentation de la porosité due à la conversion	+	-
- structure (fracture)	+	-
Pression statique du lit de charbon	-	+
Frictions entre les particules	-	-
Réarrangement des particules	+	-

III.4. IMPACT DES CONDITIONS OPERATOIRES

Nous présentons l'impact des conditions opératoires sur la gazéification, en particulier celui de la température et de la composition du gaz réactif car ils sont connus pour influencer la conversion du charbon et la composition de gaz de synthèse. Pour ce faire, l'Exp. 4 (970°C, 28%vol. H₂O) et l'Exp. 3 (1030°C, 13%H₂O) sont comparés à l'Exp. 1 de référence (1030°C, 28%H₂O). Ces expériences ont toutes été menées sur le charbon de granulés. A noter que nous avons cherché à augmenter la température des gaz d'attaque pour atteindre 100% de conversion et pour obtenir un lit de cendres mais cela n'a pas été techniquement possible.

Dans cette partie, nous présentons d'abord l'impact des conditions opératoires sur l'évolution des paramètres mesurés au sein du lit puis celui sur la conversion.

III.4.1. Evolution des paramètres mesurés le long du lit

Sur la Figure III-22, les profils de densité du lit (a), de vitesse des particules (b) et de concentration en H₂ (c) et CO (d) sont présentés. Sur chaque graphique nous avons tracé trois courbes, chacune correspondant à une expérience donnée.

Le graphique (a) en haut à gauche compare les profils de densité. La densité initiale du lit de charbon est de 370 kg.m⁻³. Dans les trois cas, la densité du lit chute rapidement entre 0 et 5cm. Par rapport à la densité initiale, cette chute est d'environ 45% pour les 3 expériences. La densité diminue ensuite légèrement jusqu'à environ 160 kg.m⁻³.

Le graphique (b) en haut à droite de la Figure III-22 compare l'évolution de la vitesse des particules. En raison d'un problème survenu lors de la récupération des traceurs dans l'expérience 3, seul l'impact de la température a pu être appréhendé. Tout d'abord, on remarque que les profils de vitesse ont été mesurés

jusqu'à 16 cm pour l'expérience à 1030°C et jusqu'à 26 cm pour l'expérience à 970°C. Dans les deux cas, une chute brutale de vitesse est observée entre 0 et 6 cm : elle est de 57% et de 33% pour les expériences 1 et 4 respectivement. Ensuite, la vitesse diminue pratiquement de manière linéaire. Par rapport à la vitesse initiale, la diminution totale est respectivement de 88% et 80%. Cette différence sera discutée avec l'analyse des profils de conversion (§III.4.2).

La paire de graphique au bas de la Figure III-22 compare les profils de concentration (sur gaz sec) en H₂ à gauche (c) et en CO à droite (d). Nous pouvons remarquer que 90% de la concentration finale en H₂ et CO est atteinte à 10 cm pour les trois expériences.

Une baisse de 60°C de la température d'attaque entraîne une réduction de la concentration finale en H₂ et CO. En effet, l'énergie apportée au système étant plus faible, l'avancement des réactions endothermiques qui produisent H₂ et CO diminue. Par ailleurs, on remarque que la diminution de la concentration en CO (environ 2%vol. sur sec) est plus importante que celle en H₂ (1%vol. sur sec). Ceci peut s'expliquer par une légère variation de la constante d'équilibre de la réaction WGS : une diminution de la température favorise la production d'H₂ au détriment du CO.

Lorsque la concentration en H₂O dans le gaz d'attaque est divisée par 2 environ (de 28 à 13%vol.), la concentration finale en H₂ diminue de 17% à 9,5%vol. tandis que celle en CO augmente de 13,5 à 15,5%vol. Ces variations confirment l'inversion de la réaction WGS, observée lors de l'analyse de la contribution des réactions (III.2), qui consomme désormais du H₂ pour produire du CO.

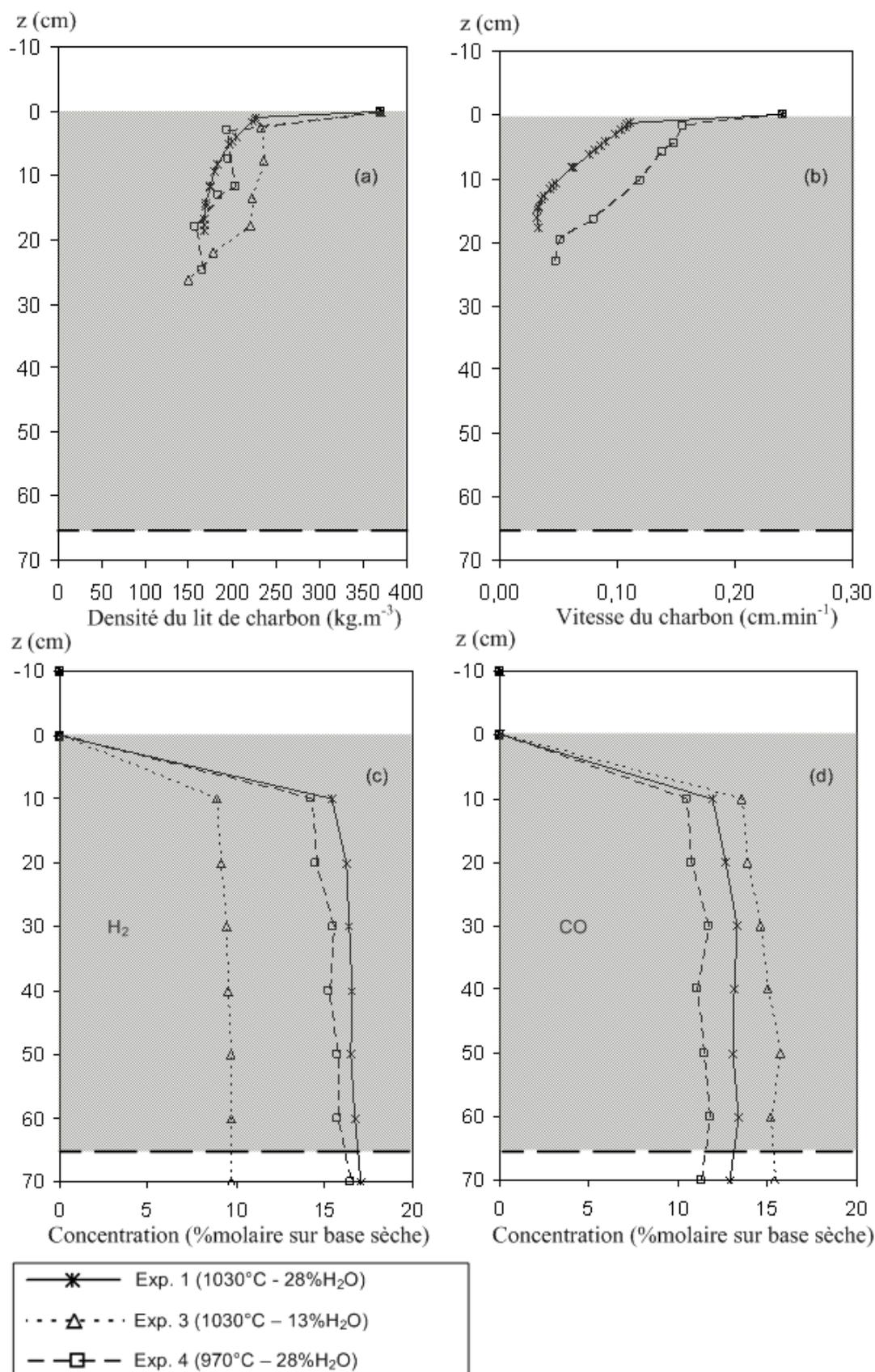


Figure III-22 : Impact des conditions opératoires sur les profils de densité, de vitesse et de concentration en H_2 et CO

Enfin, nous comparons les pertes de charge induites par le lit (Tableau III-6) qui ont été mesurées à 30cm, au niveau de P_7 (Figure III-7). Elles sont de 4, 3 et 1mbar pour les expériences 1, 4 et 3 respectivement. Ces valeurs sont difficilement comparables du fait que le taux de conversion et la taille de la zone de conversion

étaient différents pour chaque expérience. Néanmoins, nous pouvons conclure que les pertes de charge sont négligeables dans la plage de conditions opératoires considérées

Tableau III-6 : Perte de charge en fonction des conditions opératoires

	Exp. 1	Exp. 3	Exp. 4
	1030°C – 28%	1030°C – 13%	970°C – 28%
Perte de charge à 30cm (mbar)	4	1	3
Taille de la zone conversion (cm)	17	26	23

III.4.2. Profils de conversion

Nous comparons ici les profils de conversion obtenus pour les expériences 1, 3 et 4 (Figure III-23). Sur le graphique, un seul profil a été tracé par expérience. Celui-ci résulte de la moyenne des profils de conversion obtenus avec les trois méthodes de calcul de la conversion. A noter que pour l'expérience 3, le profil de conversion est une moyenne de deux méthodes uniquement : taux de cendres et bilan carbone.

Tout d'abord, on remarque qu'à une hauteur de 1 cm le taux de conversion est déjà de 55% pour les expériences 3 et 4 et de 66% pour l'expérience de référence. Dans les trois cas, les réactions sont donc très rapides dans la zone supérieure. La différence observée entre l'expérience de référence et les expériences 3 et 4 s'explique par des vitesses de réaction plus lentes pour de faibles concentrations en vapeur d'eau (Exp. 3) et températures (Exp. 4).

Au-delà du premier centimètre, la conversion augmente plus lentement dans les trois cas à cause des faibles températures et concentrations en vapeur d'eau après 60% de conversion. Pour l'expérience à 13% H_2O , cette augmentation est d'ailleurs presque nulle. En effet, la concentration mesurée en H_2O dans cette zone basse est de 3,5%vol., bien inférieure à celles des deux autres expériences qui est de 11%vol..

Selon les conditions opératoires, le taux de conversion final est différent : il est de 95%, 85% et 65% pour respectivement les expériences 1, 4 et 3. Ces différences s'expliquent du fait qu'il existe une diminution de la quantité d'énergie (Exp. 4) ou d' H_2O (Exp. 3) à l'attaque du lit de charbon.

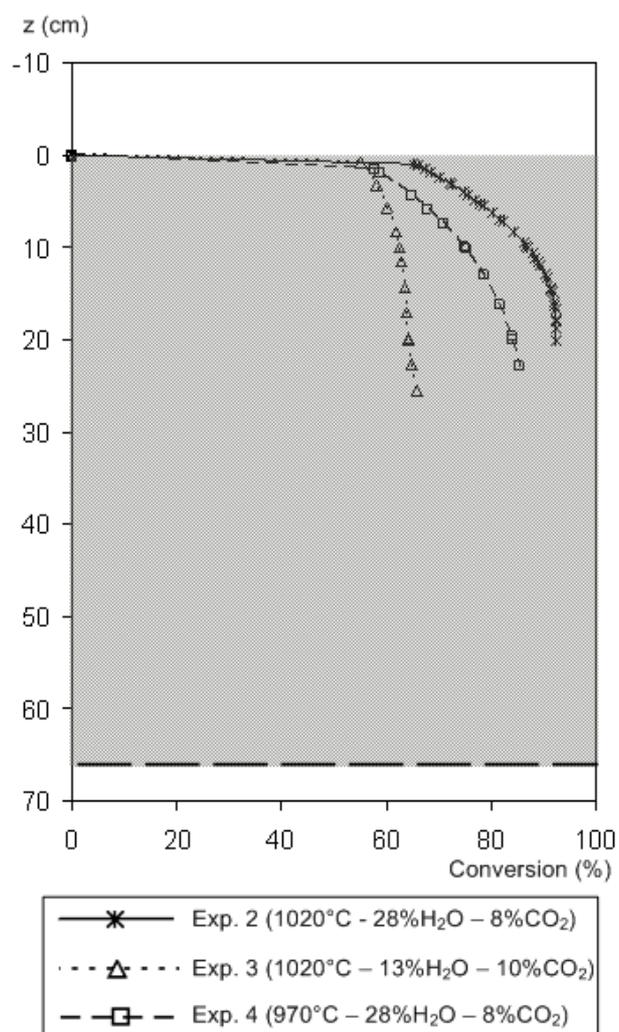


Figure III-23 : Impact des conditions opératoires (T° et H_2O) sur le profil de conversion

IV. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons mené une étude expérimentale afin d'étudier la gazéification d'un lit fixe continu de charbon de bois. Nous avons d'abord amélioré le potentiel analytique du réacteur expérimental CFiB en développant une technique de prélèvement du lit en plusieurs tranches. Des mesures de profils de température, de concentrations des espèces gazeuses, de composition du char, de densité du lit et de vitesse des particules ont été réalisées dans le lit. Ce sont à notre connaissance les seules données de ce type disponibles à ce jour. Nous avons aussi montré qu'il était possible de déterminer le profil de conversion selon trois méthodes indépendantes et compatibles. Et enfin, nous avons présenté l'évolution du tassement du lit. Une discussion approfondie de ce résultat original a d'ailleurs permis d'identifier les principales causes du tassement.

En ce qui concerne la contribution de chaque réaction sur les bilans massiques, nous avons montré que la vapogazéification et la réaction de Boudouard participent respectivement à 69% et à 17% de la conversion du carbone. La réaction WGS joue un rôle majeur sur la composition du gaz de synthèse : elle est responsable de la production de 22% de l'hydrogène.

L'impact de la concentration en vapeur d'eau sur la contribution des réactions est significatif. En effet, un passage de 28% à 13% de la concentration en H_2O , réduit considérablement le poids de la réaction WGS. Celle-ci devient négligeable et une légère inversion de la réaction est même observée (production de CO et H_2O).

Par ailleurs, nous avons mis en évidence deux zones différentes dans le lit quelles que soient les conditions opératoires :

- une première zone très réactive d'environ 5cm d'épaisseur dans laquelle toutes les grandeurs mesurées évoluent rapidement. En effet dans les conditions de référence (1030°C, 28% H_2O), la vitesse et la densité diminuent respectivement de 57% et 55%, la conversion atteint 70% et 90% d' H_2 et de CO sont produits (à une hauteur de 10cm).
- ensuite, une deuxième zone plus large a été observée dans laquelle les grandeurs mesurées évoluent lentement.

Concernant la granulation, nous avons montré que celle-ci n'avait pas d'impact sur la composition finale du gaz de synthèse - H_2 15%vol., CO 11%vol. - ni sur la conversion finale du carbone égale à 95%. De plus, la granulation permet de réduire par trois la hauteur de la zone de conversion : le taux de conversion final est atteint à 53 cm pour les CPF au lieu de 18 cm pour les CG. Ces conclusions permettent d'envisager la réduction de la hauteur des réacteurs industriels en utilisant des CG.

Une diminution de 60°C de la température du gaz réactif entraîne une sensible baisse de la conversion finale du charbon à 85% contre 95%.

Une diminution de la concentration en H₂O de 28% à 13%vol. induit une diminution significative de la conversion finale à 65% et de la production d'H₂ à 9,5%vol. contre 17%vol. sur sec.

Pour l'ensemble des expériences réalisées, les pertes de charge induites par le lit sont négligeables (<15mbar).

En ce qui concerne le phénomène de tassement du lit, nous avons mis en évidence l'existence de deux zones :

- une première zone avant 70% de conversion où le tassement du lit évolue selon un modèle de conversion intermédiaire entre le modèle homogène et le modèle de surface.
- une zone après 70% de conversion dans laquelle le tassement évolue selon un modèle de conversion de surface.

Nous avons montré que pour les CPF dont la densité est faible, le tassement est essentiellement d'origine mécanique et du à la fragilité des particules de charbon qui augmente avec la conversion. Pour les CG dont la densité est élevée, le tassement serait plutôt influencé par le régime de conversion des particules, et donc attribué à la réduction de la taille des particules causée par un régime de conversion proche de celui de surface.

En conclusion, l'ensemble de ces résultats constitue une base de données expérimentales innovante pour le développement de modèles numériques de la zone de gazéification de charbon des réacteurs co-courants et les réacteurs étagés.

**CHAPITRE IV - DETERMINATION DES FONCTIONS
“CINETIQUE APPARENTE” DE CONVERSION
D’UNE PARTICULE SOUS H₂O, CO₂ ET O₂**

CHAPITRE IV - DETERMINATION DES FONCTIONS “CINETIQUE APPARENTE” DE CONVERSION D’UNE PARTICULE SOUS H₂O, CO₂ ET O₂

I. PROBLEMATIQUE ET OBJECTIFS

La modélisation de la zone de gazéification à l’échelle du réacteur, entreprise dans ces travaux de thèse, repose sur la résolution des équations classiques de conservation de matière, de chaleur et de quantité de mouvement. Ces équations font intervenir des termes sources, qui dépendent entre autres de la cinétique des réactions.

Pour les réactions homogènes, le calcul de la cinétique réactionnelle peut se faire à l’aide des modèles cinétiques disponibles dans la littérature.

Concernant les réactions hétérogènes, le calcul est plus complexe car la cinétique de conversion d’une particule est la résultante de nombreux phénomènes se déroulant à l’échelle particule ; on parle de cinétique apparente (*cf. Chap. II-II*). Celle-ci peut être déterminée en sollicitant un sous-modèle ; celui-ci peut être de deux types :

- Un sous-modèle basé sur la résolution des équations de conservation à l’échelle de la particule [25, 37, 40, 146]. Ces sous-modèles complexes permettent d’exprimer la cinétique apparente en fonction de la cinétique intrinsèque et des phénomènes de transferts externes et internes de chaleur et de matière mis en jeu à l’échelle de la particule. L’évolution de la taille de la particule, due aux réactions chimiques et à la fragmentation, peut également être prise en compte dans les sous-modèles les plus sophistiqués [68]. Néanmoins, un modèle de lit construit de cette manière implique des temps de résolution très élevés, ce qui rend ces modèles lourds et peu pratiques d’utilisation. De plus, l’utilisation de tels sous-modèles complexes est discutable en raison du nombre d’hypothèses nécessaires à leur élaboration et de leur applicabilité à une autre biomasse que celle validée.
- La seconde, qui est communément utilisée, repose sur l’utilisation d’un sous-modèle simplifié [106, 123, 147-149]. Généralement, ces sous-modèles ne prennent pas en compte les transferts internes et expriment la cinétique apparente comme une fonction de la cinétique intrinsèque à laquelle sont appliqués des termes de résistance intégrant les limitations par les transferts externes. Comme la résolution des équations de conservation à l’échelle particule n’est plus nécessaire, les temps de calculs sont considérablement réduits.

Dans ce chapitre, nous présentons une nouvelle approche qui consiste à exprimer la cinétique apparente de conversion d’une particule $\frac{dX}{dt}$ à l’aide d’une fonction simple qui prend en compte à la fois les transferts internes et externes, et la cinétique intrinsèque. Pour chacune des trois réactions hétérogènes, nous avons développé une fonction de la forme suivante :

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_i = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (\text{Eq. Chap IV-1})$$

Où :

i peut être la vapogazéification, la réaction de Boudouard ou la combustion.

$\left(\frac{dX}{dt}\right)_i$ [s⁻¹] est appelé cinétique apparente de conversion d’une particule sous H₂O (vapogazéification), CO₂ (Boudouard) ou O₂ (combustion).

X_j sont les paramètres physiques qui influencent de manière significative la cinétique apparente. Nous détaillons dans la suite les paramètres que nous avons retenus.

II. DEVELOPPEMENT DES FONCTIONS “CINETIQUE APPARENTE”

II.1. METHODOLOGIE

La méthodologie qui a permis de déterminer les fonctions “cinétique apparente” est synthétisée dans la Figure IV-1. Elle s’appuie sur un modèle Fortran décrivant la conversion d’une particule isolée lors de sa gazéification sous H₂O, CO₂ ou O₂ (§II.2), sur un plan d’expérience numérique (§II.4), et sur des expériences de gazéification en macro-TG (§III.1). Cette méthodologie est l’aboutissement de trois thèses successives :

- Dans le cadre de la thèse de Mermoud [63], un modèle décrivant la gazéification d’une particule sphérique sous H₂O a été développé. Ce modèle avait été validé pour un charbon de hêtre à l’aide d’expériences réalisées avec la macro-TG de l’EMAC. Le dispositif expérimental est présenté en Annexe B ;
- Au cours de la thèse de Tagutchou [38], les cinétiques intrinsèques des réactions de Boudouard et de combustion ont été intégrées dans le modèle. La prise en compte de la non-sphéricité des particules a également été ajoutée. Il a été validé pour un charbon de plaquettes forestières de pin maritime. Pour ce faire, de nouvelles expériences de gazéification sous trois atmosphères différentes (H₂O, CO₂ ou O₂) avaient été réalisées sur le même dispositif expérimental que la thèse précédente (macro-TG de l’EMAC) ;
- Dans le cadre de ces travaux de thèse, la dernière version du modèle présentée dans le §II.2 est utilisée pour réaliser des expériences numériques. Elle permettra de calculer des valeurs de $\frac{dX}{dt}$ en fonction des paramètres X_n retenus (Eq. Chap IV-1). Le choix des simulations numériques et la détermination de chaque fonction sont réalisés à l’aide de la méthode des plans d’expériences, présentée dans le §II.4. Ces

fonctions seront ensuite validées pour le charbon de granulés à l'aide d'ultimes expériences en macro-TG.

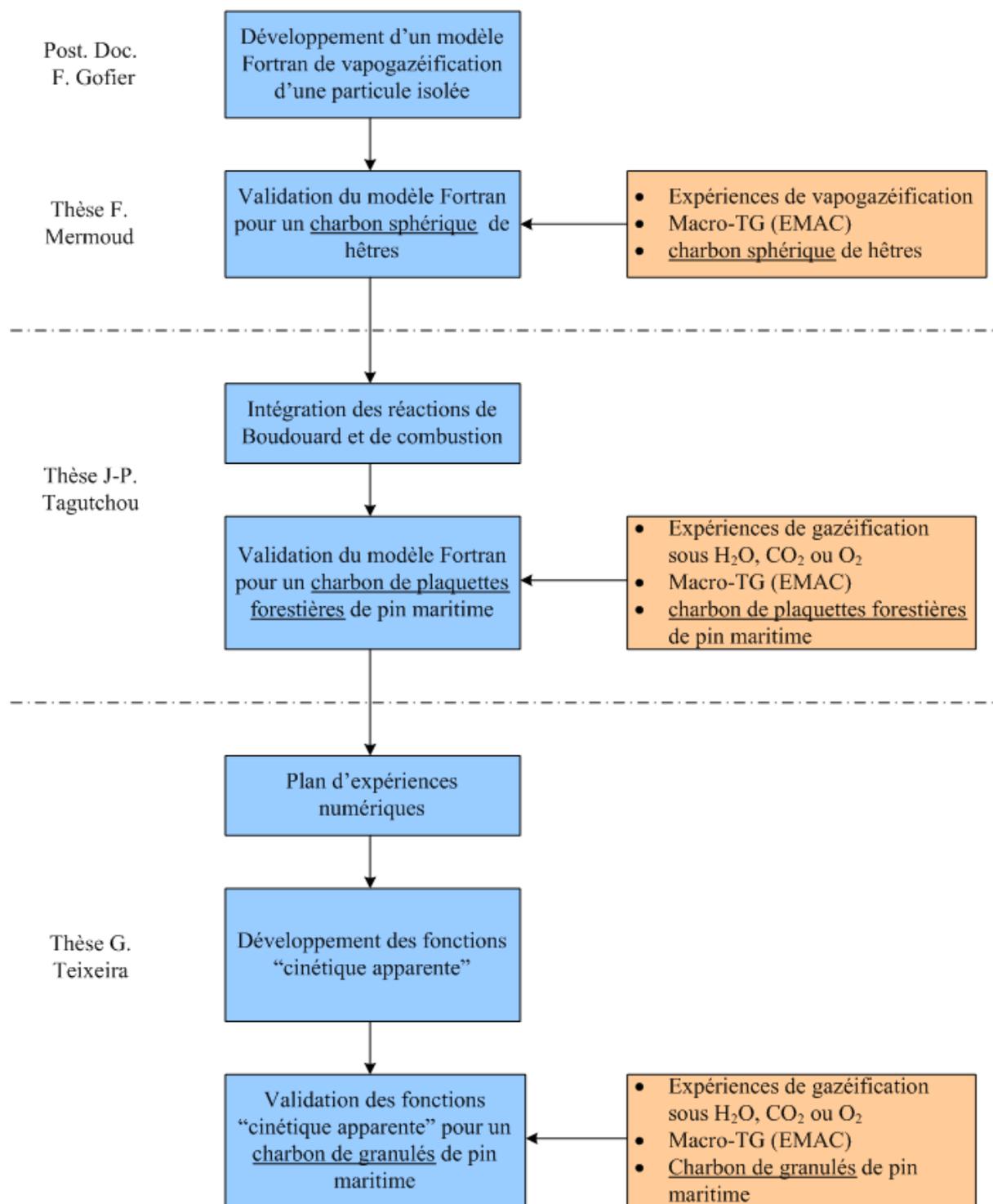


Figure IV-1 : Méthodologie de développement des fonctions "cinétique apparente" au travers des thèses de Mermoud, Tagutchou et Teixeira

L'objectif final des fonctions "cinétique apparente" est d'exprimer la vitesse de production/consommation locale de matière et de chaleur dans un modèle de lit. Notre approche, qui consiste à développer des fonctions à partir d'un modèle de gazéification d'une particule isolée, présente néanmoins ses limites. Des

phénomènes ayant lieu uniquement à l'échelle du lit de particules peuvent intervenir sur la cinétique apparente :

- l'inhibition des réactions hétérogènes par l'H₂ et le CO présent dans le gaz réactif ;
- les contraintes mécaniques (frictions entre particules, fracturation et écoulement des particules) ;
- l'accumulation de cendres dans le lit à des taux de conversion élevés ;

De plus, la surface d'échange entre les particules et le gaz environnant étant plus restreinte au sein du lit que pour une particule isolée, les transferts externes peuvent également être affectés.

Le modèle de gazéification d'un lit fixe continu de charbon présentée dans le *Chap V* permettra d'évaluer l'impact de ces phénomènes sur la cinétique apparente.

II.2. LE MODELE PARTICULE

Le modèle particule utilisé a été développé à l'EMAC dans le cadre de deux thèses successives [20, 37, 38, 63].

Ce modèle permet de prédire la gazéification d'une particule de charbon sous trois atmosphères différentes : N₂/H₂O, N₂/CO₂ ou N₂/O₂. La température et la composition de l'environnement gazeux de la particule sont imposées.

La particule, initialement homogène, est supposée conserver une géométrie sphérique tout le long de sa gazéification. Ce modèle est donc de géométrie 1-D radial, dans lequel la particule est maillée par des sphères concentriques.

Le modèle prend en compte les principaux phénomènes qui contrôlent la cinétique apparente d'une particule, à savoir les transferts internes et externes de chaleur et de matière ainsi que la cinétique intrinsèque des réactions. La cinétique intrinsèque des réactions hétérogènes de vapogazéification, de Boudouard et de combustion s'exprime selon un modèle cinétique simple d'ordre n faisant intervenir une seule constante cinétique k_i :

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_i = k_i \cdot P_j^{n_i} = A_i \cdot \exp\left(\frac{-Ea_i}{R \cdot T}\right) \cdot P_j^{n_i} \quad (\text{Eq. Chap IV-2})$$

Le facteur préexponentiel A_i , l'énergie d'activation Ea_i , et le paramètre n_i sont spécifiques à la nature du charbon.

Le modèle prend également en compte l'évolution :

- de la porosité et de l'épaisseur de la particule ;
- de la structure de la particule et son influence sur la réactivité intrinsèque, à travers une fonction $F(X)$ (*Chap. II-II.2.1.2*).

Le modèle a été validé pour le Charbon de Plaquettes Forestières (CPF) dans les conditions expérimentales suivantes :

- T(K) [1073 -1323] ;
- H₂O (atm) [0,1 - 0,4] ;
- CO₂ (atm) [0,1 - 0,4] ;
- O₂ (atm) [0,03 - 0,12] ;
- épaisseur de la particule (mm) [1,5 - 6,5].

A titre d'exemple, quelques simulations du modèle sont présentées dans la Figure IV-2. Ainsi, nous avons tracé l'évolution de la conversion d'une particule au cours du temps dans trois atmosphères différentes.

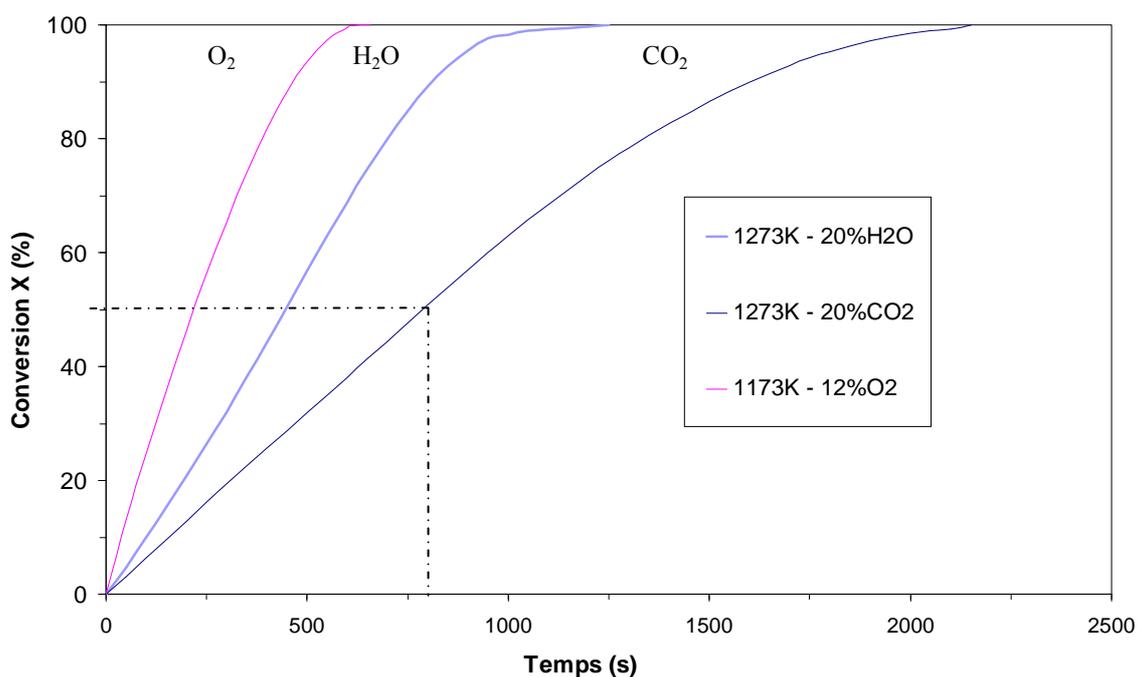


Figure IV-2 : Exemple d'évolution de la conversion d'une particule lors de sa gazéification sous H₂O, CO₂ ou O₂, dans différentes conditions opératoires

Quelle que soit la réaction considérée, la vitesse de conversion $\frac{dX}{dt}$, aussi appelée cinétique apparente, qui correspond à la pente de la courbe :

- est constante jusqu'à 50% de conversion ;
- décroît faiblement entre 50 et 90% de conversion ;
- décroît plus fortement à partir de 90% de conversion.

A noter que ces trois zones ont été observées pour un grand nombre de conditions opératoires.

Pour le calcul des fonctions $f(X_j)$ (Eq. Chap IV-2), nous ferons l'hypothèse que la cinétique apparente est indépendante de la conversion. Les valeurs de $\frac{dX}{dt}$ utilisées ont été calculées entre 0 et 50% de conversion.

Par exemple, dans le cas de la réaction de Boudouard (Figure IV-2), la cinétique apparente est :

$$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{Boud}}^{0 \rightarrow 50\%} = \frac{0,5}{t_{50}} = \frac{0,5}{800} = (6,25 \cdot 10^{-4})_{50\%} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Eq. Chap IV-3})$$

Le fait de considérer trois fonctions indépendantes pour les 3 atmosphères suppose la non prise en compte des phénomènes de synergie/antagonisme entre les réactions. Pourtant, dans le cas d'une atmosphère mixte (H₂O+CO₂), de nombreux auteurs [14, 38, 39] ont montré que la cinétique de gazéification est différente de la somme des cinétiques des deux réactions prises individuellement. Dans la plage des conditions opératoires étudiées, l'impact était relativement faible (<10%). Le phénomène de synergie/antagonisme n'est donc pas pris en compte.

II.3. CHOIX DES PARAMETRES INFLUANTS

La cinétique apparente de gazéification d'une particule est sensible à de très nombreux paramètres qui peuvent agir sur la cinétique intrinsèque, sur les transferts internes ou sur les transferts externes. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories :

- ceux relevant des conditions opératoires, comme la température, la nature et la concentration du gaz réactif, la vitesse d'écoulement autour de la particule ;
- ceux relevant des propriétés du charbon, comme sa nature, sa composition minérale, l'épaisseur de la particule, ou encore sa porosité.

Bien que la cinétique apparente dépende de nombreux paramètres, il est nécessaire de limiter leur nombre dans les fonctions $f(X_j)$ (Eq. Chap IV-2). En effet, la détermination d'une fonction est complexe lorsque de trop nombreux paramètres sont retenus.

Ainsi, nous proposons de sélectionner cinq paramètres qui influencent significativement la cinétique apparente. Les choix ont été effectués à partir de l'analyse bibliographique réalisée sur la gazéification d'une particule (cf. Chap. II.II).

- Concernant les conditions opératoires, nous avons naturellement retenu la température T et la pression partielle du réactif p_i dans l'atmosphère environnante.
- Parmi les propriétés du charbon, nous avons sélectionné la porosité initiale (ϵ_0) et l'épaisseur initiale ($e_{p,0}$) de la particule en raison de leur influence sur les transferts internes et externes.

Nous rappelons que l'épaisseur, définie comme la plus petite des dimensions d'une particule, est la dimension qui influence la cinétique apparente [38]. Les autres dimensions, comme la longueur d'une particule, n'agit pas sur la cinétique apparente.

Par ailleurs, nous savons que la porosité et l'épaisseur évoluent lors de la conversion d'une particule. Cependant, nous avons montré que la cinétique est indépendante de la conversion (§II.2). Le calcul de la cinétique apparente est donc ici basé sur la porosité et de l'épaisseur initiales de la particule.

- Pour prendre en compte la nature du charbon, nous avons retenu le facteur pré-exponentiel A_i en raison de son influence sur la cinétique intrinsèque. Nous supposons donc que les sensibilités de la cinétique intrinsèque à la température (E_a) et à la pression partielle (n) sont indépendantes de la nature de la biomasse. Les paramètres E_a et n sont donc fixés (Tableau IV-1). Ces valeurs ont été validées pour les CPF [20].

Tableau IV-1 : Propriétés cinétiques des CPF

Facteurs	Vapogazéification	Boudouard	Combustion
E_a [J.mol ⁻¹]	$170 \cdot 10^3$	$245 \cdot 10^3$	$179,4 \cdot 10^3$
n [-]	0,8	0,7	0,6

Un autre paramètre physique est susceptible d'avoir une influence sur la cinétique apparente : la vitesse d'écoulement du gaz réactif autour de la particule. En effet, la vitesse agit sur les transferts externes. Ce paramètre n'a pas été retenu dans nos fonctions "cinétique apparente" car Mermoud [63] n'a pas observé d'influence pour des vitesses comprises entre 0,09 et 0,30 m.s⁻¹. Pour vérifier le faible impact de la vitesse sur la cinétique apparente, nous avons réalisé des simulations à 0,14m.s⁻¹ et des simulations à 2m.s⁻¹, vitesse moyenne des gaz dans la zone de gazéification. Ces simulations ont montré un écart inférieur à 10% pour les réactions de vapogazéification et de Boudouard. Le paramètre vitesse d'écoulement n'est donc pas pris en compte.

En résumé, nous avons retenu cinq paramètres pour exprimer la cinétique apparente d'une réaction. Ces paramètres permettent de prendre en compte l'influence des conditions opératoires et des propriétés du charbon. Les trois fonctions sont donc de la forme :

$$\left(\frac{dX}{dt} \right)_i = f(T, p_j, \varepsilon_{p,0}, e_{p,0}, A_i) \quad (\text{Eq. Chap IV-4})$$

Avec :

i , l'indice de la réaction hétérogène ($i = \text{vapogazéification, Boudouard ou combustion}$)

T [K], la température du gaz réactif

p_j , [-], la pression partielle de l'espèce j ($j = \text{H}_2\text{O, CO}_2 \text{ ou O}_2$)

$\varepsilon_{p,0}$ [-], la porosité initiale de la particule

$e_{p,0}$ [m], l’épaisseur initiale de la particule

A_i [s⁻¹], le facteur pré-exponentiel de la réaction i

II.4. OUTIL DE DEVELOPPEMENT DES FONCTIONS “CINETIQUE APPARENTE” : LES PLANS D’EXPERIENCES

Les plans d’expériences sont des méthodes statistiques qui nous ont permis :

- de définir les expériences numériques pertinentes à réaliser avec le modèle particule ;
- d’établir une corrélation, appelée fonction, entre la cinétique apparente $\left(\frac{dX}{dt}\right)_i$ et les variables retenues ($T, p_j, \varepsilon_{p,0}, e_{p,0}, A_i$) avec une erreur minimale par rapport aux résultats numériques. ;
- de valider les fonctions par rapport au modèle particule.

La réalisation des plans, la construction des fonctions et leur validation a nécessité le recours au logiciel Modde9.0[©] de chez Umetrics. Il convient de préciser que compte tenu de la complexité des plans d’expériences, leur utilisation relève de la compétence d’un statisticien. Le choix et la construction des plans, le développement des fonctions et leur validation statistique a été réalisée à VERI par Arnaud Ponthieux.

Dans cette partie, nous présentons brièvement la méthode des plans d’expériences utilisée, le domaine de développement des fonctions et validation des paramètres retenus.

II.4.1. Méthode des plans d’expériences

La méthode des plans d’expériences s’est déroulée en deux étapes successives :

- un plan de screening (étude qualitative) qui a permis de valider les variables choisies et d’identifier les principales interactions¹ agissant sur la cinétique apparente ;
- un plan de criblage (étude quantitative) qui a permis de quantifier les variations de la cinétique apparente en fonction des variables et des interactions retenues.

A noter, pour les personnes familières aux plans d’expérience, que nous avons utilisé successivement le plan factoriel fractionnaire à deux niveaux (screening) et le plan hypercube latin (criblage).

Les deux plans ont permis de générer une base de données numériques à partir de laquelle chaque fonction “cinétique apparente” a été déterminée. Pour ce faire, les coefficients de chaque fonction ont été calculés de manière à ajuster la fonction aux résultats numériques par la méthode des moindres carrés.

¹ Une interaction est un effet de synergie ou d’inhibition existant entre deux variables

II.4.2. Domaine de développement des fonctions

Le domaine de développement des fonctions correspond au domaine dans lequel est développée chaque fonction. Ce domaine se caractérise par une limite inférieure (inf.) et supérieure (sup.) de chaque paramètre (Tableau IV-2).

Tableau IV-2 : Domaine de développement des fonctions

Facteurs	Vapogazéification		Boudouard		Combustion	
	Limites		Limites		Limites	
	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.	Inf.	Sup.
T [K]	1073	1373	1173	1373	973	1373
p_i [atm]	0,1	0,4	0,1	0,4	0,03	0,12
$e_{p,0}$ [mm]	1,5	6,5	1,5	6,5	1,5	6,5
ε_0 [-]	0,5	0,8	0,5	0,8	0,5	0,8
A_i [s ⁻¹]	$2,1 \cdot 10^5$	$5,4 \cdot 10^5$	$0,75 \cdot 10^8$	$1,65 \cdot 10^8$	$0,1 \cdot 10^9$	$8 \cdot 10^9$

Nous précisons que le domaine de développement des fonctions ne correspond pas au domaine de validité du modèle particule (cf. *Chap IV-II.1*). Par exemple, le modèle a été validé pour une seule porosité et un seul facteur préexponentiel. Néanmoins, le modèle ayant été développé sur la base d'une description de phénomènes physiques, nous pouvons espérer une bonne sensibilité à ces paramètres.

Concernant la température et la pression partielle (T , p_i), les limites inférieures et supérieures ont été déterminées de manière à couvrir les plages opératoires possibles dans le réacteur de gazéification en lit fixe continu. Pour la vapogazéification et la réaction de Boudouard, la limite inférieure de température (1073 et 1173K respectivement) est plus haute que la combustion (973K) car ces deux réactions peuvent être négligées en dessous de 1073 et 1173K respectivement.

Concernant l'épaisseur initiale de la particule, la limite inférieure est fixée à 1,5 mm car en dessous de cette valeur l'épaisseur n'agit pas sur la cinétique apparente [50, 53, 90, 91]. La limite supérieure a été déterminée à partir de l'analyse de la distribution de l'épaisseur réalisée sur les CPF (*Chap III – III.3*). Cette analyse montre que 95%mass. des particules ont une épaisseur inférieure à 6,5 mm. Cette valeur de 6,5mm constitue la limite supérieure du domaine de développement.

Pour la porosité initiale, le domaine de développement a été défini à partir des mesures de porosité réalisées sur les CG et les CPF (*Chap III – III.3*). La porosité de 0,5 (CG) et de 0,8 (CPF) constituent respectivement la limite inférieure et supérieure du domaine de développement. Par ailleurs, ce domaine est adapté à la majorité des charbons étudiés dans la littérature. En effet, la porosité est généralement comprise entre comprise entre 0,5 et 0,8.

Dans le Tableau IV-3, nous présentons les conditions de référence qui ont permis de déterminer la limite inférieure et supérieure du facteur pré-exponentiel. Pour ce faire, nous avons fait varier le facteur pré-exponentiel autour d'une valeur de référence (Tableau IV-3) de manière à ce que la cinétique apparente varie de +/-30% par rapport à celle calculée dans des conditions de référence (Tableau IV-3).

Tableau IV-3 : Conditions de référence pour les réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion (CPF)

	Vapogazéification	Boudouard	Combustion
Température [K]	1173	1173	1173
p _i [atm]	0,2	0,2	0,03
e _{p,0} [m]	5,5 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻³	5,5 · 10 ⁻³
ε ₀ [-]	0,75	0,75	0,75
A _i [s ⁻¹]	3,55 · 10 ⁵	1,2 · 10 ⁸	1,1 · 10 ⁹

II.4.3. Validation des paramètres retenus

La validation a été réalisée à l’aide du plan de screening qui a permis d’évaluer l’influence des variables et des principales interactions sur la cinétique apparente. Pour ce faire, une régression multiple du premier ordre (non présentée ici) a été développée à partir des résultats numériques issus du plan de screening.

Le coefficient de régression R², qui permet d’évaluer la qualité descriptive d’une fonction, est supérieur à 0,97 pour les trois régressions. Ceci valide les effets des facteurs retenus que nous présentons ci-dessous.

Sur la Figure IV-3, nous proposons d’évaluer l’effet des variables et de leurs principales interactions sur la cinétique apparente des trois réactions considérées. Ces effets sont classés par ordre croissant pour les trois réactions. A noter que l’effet d’un paramètre est déterminé à partir de la différence entre la moyenne des cinétiques apparentes au niveau +1 (ex : ε₀=0,8) et celle au niveau -1 (ex : ε₀=0,5).

Pour les trois réactions, le fait que les paramètres retenus influencent de manière significative la cinétique apparente permet de valider leur sélection (§II.3). Leurs effets sont conformes à la réalité :

- une augmentation de la température, de la pression partielle, de la porosité ou de la cinétique intrinsèque augmente la cinétique apparente ;
- une augmentation de l’épaisseur de la particule diminue la cinétique apparente.

Pour les réactions de vapogazéification (a) et de Boudouard (b), il existe sept paramètres/interactions qui influencent significativement la réaction. La température est dans les deux cas le paramètre le plus influant.

Pour la combustion (c), un plus grand nombre d’interactions (4) impacte la cinétique apparente. La concentration en O₂ est le paramètre le plus influant.

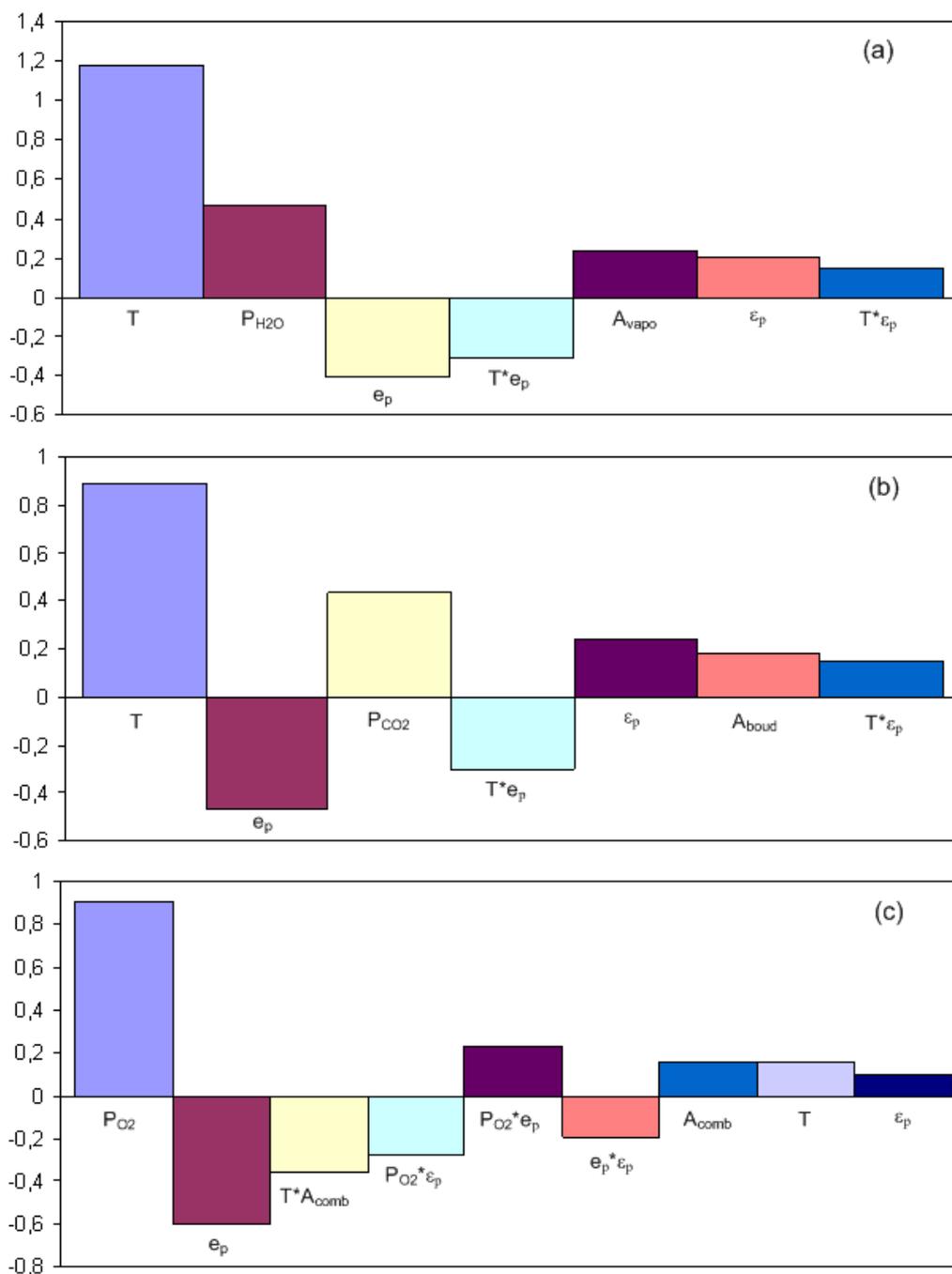


Figure IV-3 : Effet des paramètres et de leurs interactions sur la cinétique apparente de la vapogazéification (a), la réaction de Boudouard (b) et la combustion (c)

II.5. LES FONCTIONS CINÉTIQUES APPARENTES

Dans cette partie nous présentons les fonctions développées à partir du plan de criblage. Pour améliorer la qualité de nos régressions, nous avons dû procéder à un changement de variable logarithmique décimal. Ainsi, les fonctions obtenues sont de la forme :

$$\log_{10}\left(\frac{dX}{dt}\right) = f(T, P_{H_2O}, e_p, \epsilon_p, A_{vapo}) \quad (\text{Eq. Chap IV-5})$$

II.5.1. Détermination des fonctions cinétiques apparentes

Les fonctions ont été développées à l'aide des simulations issues du plan de screening et du plan de criblage. A noter que par rapport au plan de screening, de nouvelles interactions ont été ajoutées lors du plan de criblage afin d'améliorer la qualité descriptive et prédictive des fonctions.

Les coefficients de régression R² et de corrélation prédictifs Q² rendent compte de la qualité descriptive et prédictive des fonctions respectivement. La valeur de ces deux coefficients (Tableau IV-4) est supérieure à 0,95 pour les trois réactions. Ces valeurs élevées valident les fonctions d'un point de vue statistique.

Tableau IV-4 : Coefficients de régression R² et de corrélation prédictif Q² des fonctions cinétique apparente

	Vapogazéification	Boudouard	Combustion
R ² [-]	0,998	0,996	0,984
Q ² [-]	0,989	0,980	0,953

Pour la vapogazéification :

$$\log_{10}\left(\frac{dX}{dt}\right) = a + b \cdot T + c \cdot P_{H_2O} + d \cdot e_p + e \cdot \varepsilon_p + f \cdot A_{vapo} + g \cdot T^2 + h \cdot P_{H_2O}^2 + i \cdot T \cdot e_p + j \cdot T \cdot \varepsilon_p + k \cdot T \cdot A_{vapo} + l \cdot P_{H_2O} \cdot A_{vapo} + m \cdot e_p \cdot \varepsilon_p + n \cdot e_p \cdot A_{vapo} + o \cdot \varepsilon_p \cdot A_{vapo} \quad (Eq. Chap IV-6)$$

Pour la réaction de Boudouard :

$$\log_{10}\left(\frac{dX}{dt}\right) = a + b \cdot T + c \cdot P_{CO_2} + d \cdot e_p + e \cdot \varepsilon_p + f \cdot A_{boud} + g \cdot T^2 + h \cdot P_{CO_2}^2 + i \cdot T \cdot e_p + j \cdot T \cdot \varepsilon_p + k \cdot T \cdot A_{boud} + l \cdot e_p \cdot \varepsilon_p + m \cdot e_p \cdot A_{boud} + n \cdot \varepsilon_p \cdot A_{boud} \quad (Eq. Chap IV-7)$$

Pour la combustion :

$$\log_{10}\left(\frac{dX}{dt}\right) = a + b \cdot T + c \cdot P_{O_2} + d \cdot e_p + e \cdot \varepsilon_p + f \cdot A_{comb} + g \cdot T^2 + h \cdot P_{O_2}^2 + i \cdot e_p^2 + j \cdot \varepsilon_p^2 + k \cdot T \cdot P_{O_2} + l \cdot T \cdot e_p + m \cdot T \cdot A_{comb} \quad (Eq. Chap IV-8)$$

La valeur des coefficients est présentée dans le Tableau IV-5 pour les trois réactions.

Tableau IV-5 : Valeurs des coefficients des polynômes pour les trois réactions

Réaction	Vapogazéification	Boudouard	Combustion
a	-23,7962	-33,0474	-7,83145
b	$2,92374 \cdot 10^{-2}$	$4,18106 \cdot 10^{-2}$	$8,64670 \cdot 10^{-3}$
c	2,63263	2,85846	23,2418
d	372,354	600,759	-289,29
e	-4,32776	-6,42407	-3,52273
f	$3,31615 \cdot 10^{-6}$	$1,47532 \cdot 10^{-8}$	$1,12769 \cdot 10^{-10}$
g	$-1,02162 \cdot 10^{-5}$	$-1,45087 \cdot 10^{-5}$	$-3,11754 \cdot 10^{-6}$
h	-2,87561	-2,90116	-65,8935
i	-0,407907	-0,586458	28455,8
j	$3,38651 \cdot 10^{-3}$	$4,86404 \cdot 10^{-3}$	3,77976
k	$-2,58723 \cdot 10^{-9}$	$-1,12057 \cdot 10^{-11}$	$-4,95170 \cdot 10^{-3}$
l	$8,37737 \cdot 10^{-7}$	134,297	$-9,54291 \cdot 10^{-2}$
m	118,695	$-2,87202 \cdot 10^{-7}$	$-8,35862 \cdot 10^{-14}$
n	$-8,16739 \cdot 10^{-5}$	$4,03945 \cdot 10^{-9}$	
o	$1,05130 \cdot 10^{-6}$		

II.5.2. Validation des fonctions “cinétique apparente”

Les fonctions ont été validées en comparant :

- les résultats expérimentaux, qui ont permis le développement du modèle particule [38] ;
- les résultats numériques du modèle ;
- les fonctions calculées.

La sensibilité de la cinétique apparente à chacun des cinq paramètres est présentée dans les Figures 3, 4 et 5 pour chaque réaction. Sur chaque graphique, un seul paramètre est étudié. Les valeurs des autres paramètres sont fixées et correspondent aux conditions opératoires de référence (Tableau IV-3). Sur chaque graphique, nous avons tracé la cinétique apparente issue du modèle particule et de la fonction. Sur certains graphiques des points expérimentaux utilisés pour valider le modèle particule [20, 38] sont également indiqués.

Pour les fonctions, la variation de la cinétique apparente suivant un paramètre est représentée de manière continue par une courbe bleue, sur une large plage de variation. Pour le modèle, le paramètre varie entre le niveau -1 et +1 selon un pas constant (étoiles). Concernant les résultats expérimentaux, les valeurs de la cinétique apparente sont symbolisées par des points. Enfin, le domaine de développement des fonctions est matérialisé par deux traits en pointillés.

Pour les trois figures, chacun des cinq graphiques expose donc la sensibilité :

- au facteur préexponentiel (a) ;
- à la pression partielle du réactif (b) ;
- à l’épaisseur (c) ;
- à la porosité (d) ;
- à la température (e).

L’ensemble des ces trois figures (Figure 4, 5 et 6) montre que dans le domaine de développement les trois fonctions reproduisent correctement la cinétique apparente en fonction des cinq facteurs retenus. Les quelques différences observables sont discutées ci-dessous. Nous fournissons également des préconisations en dehors du domaine de validité pour l’utilisation de ces fonctions dans un modèle de lit.

Nous avons également confronté de manière aléatoire le $\left(\frac{dX}{dt}\right)$ calculé par le modèle à celui calculé par les fonctions. Les résultats, non présentés dans ce chapitre, montrent qu’il existe une différence toujours inférieure à 6% dans le cas de la vapogazéification et de la réaction de Boudouard et à 10% dans le cas de la combustion.

Sur la Figure IV-4, nous présentons les résultats obtenus pour la vapogazéification. Dans le domaine de développement, la faible valeur du Coefficient de Variation² (CV) entre le modèle et la fonction (inférieur à 6%) témoigne de la qualité de la fonction pour prédire la cinétique apparente dans le cas de la vapogazéification.

En dehors du domaine de développement, la variation de la cinétique en fonction des paramètres est globalement cohérente. Cependant pour une atmosphère réactionnelle ayant une composition en vapeur d’eau supérieure à 50%vol. ou une température supérieure à 1373K, la cinétique apparente diminue. L’utilisation de ces fonctions est donc impossible au-delà ces valeurs.

Lors de la modélisation d’un lit de charbon, la concentration en H₂O et la température du gaz réactif peuvent descendre respectivement en dessous de 10%vol. et de 1100K. Dans ce cas, les fonctions doivent être utilisées avec précaution même si les cinétiques, car étant lentes, ont à priori un impact faible sur la zone de gazéification.

Etant donnée que la cinétique apparente calculée par la fonction est supérieure à 0 lorsque P_{H₂O} est nulle ou lorsque la température est égale à 500K, le recourt à des conditions d’arrêt (la cinétique est égale à 0) nous semble pertinent en dessous d’une valeur minimale à partir de laquelle la cinétique de vapogazéification est négligée (ex : 1000K pour la température et 0%vol. pour p_{H₂O}).

² En statistique, le coefficient de variation, ou écart relatif, exprime la dispersion relative et se calcule comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne.

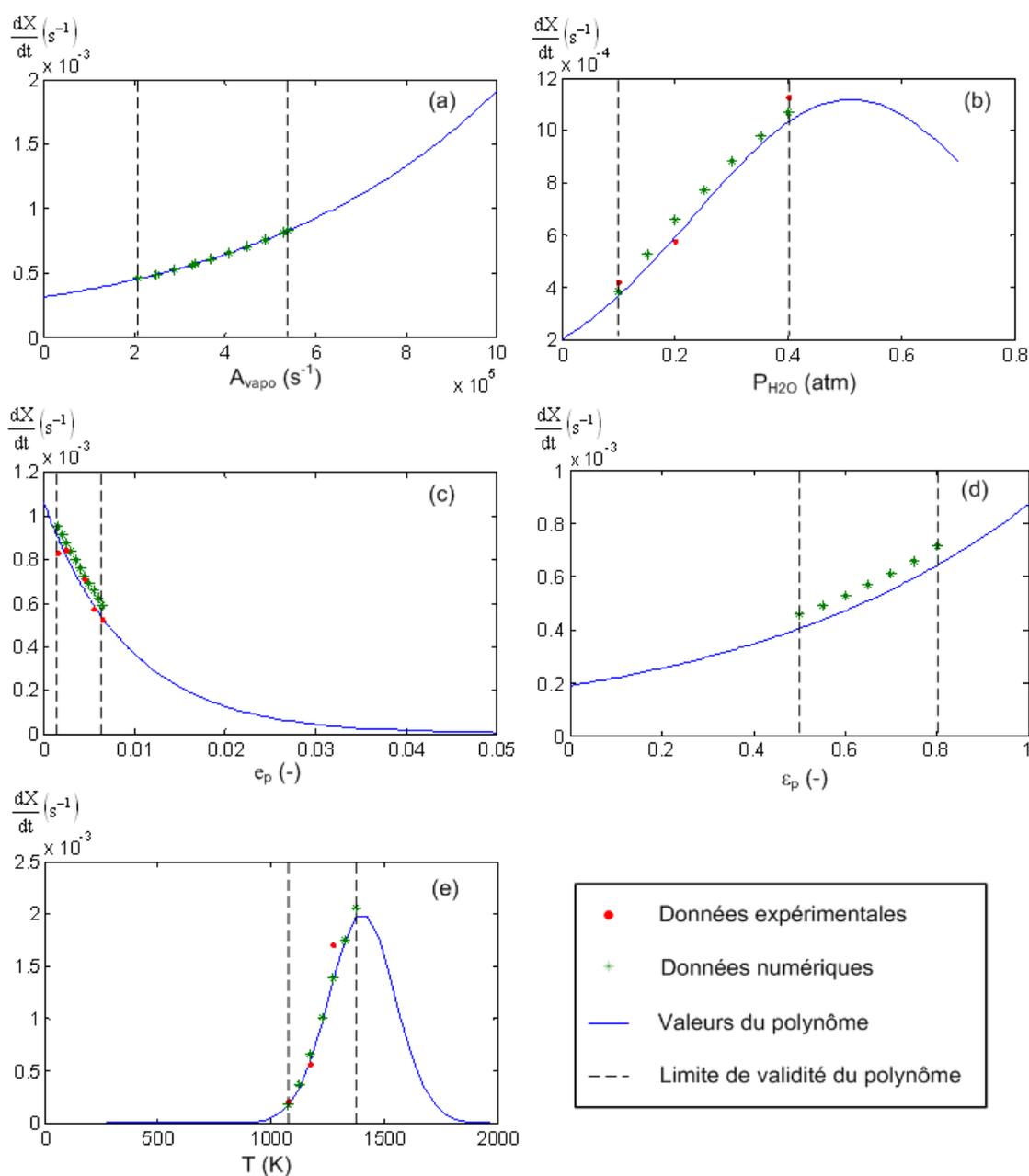


Figure IV-4 : Validation de la fonction cinétique apparente pour la vapogazéification

Concernant la réaction de Boudouard (Figure IV-5), la faible valeur du coefficient de variation entre le modèle et la fonction (inférieure à 6%) témoigne de la qualité de la fonction pour prédire la cinétique apparente d'une particule sous CO_2 dans le domaine de développement.

Les préconisations requises pour l'utilisation de cette fonction sont les mêmes que celles dans le cas de la vapogazéification. La fonction ne peut être utilisée au-delà de 1373K et de 50%vol de CO_2 . A 0%vol. de CO_2 et en dessous de 1000K, des conditions d'arrêt peuvent être imposées à la fonction.

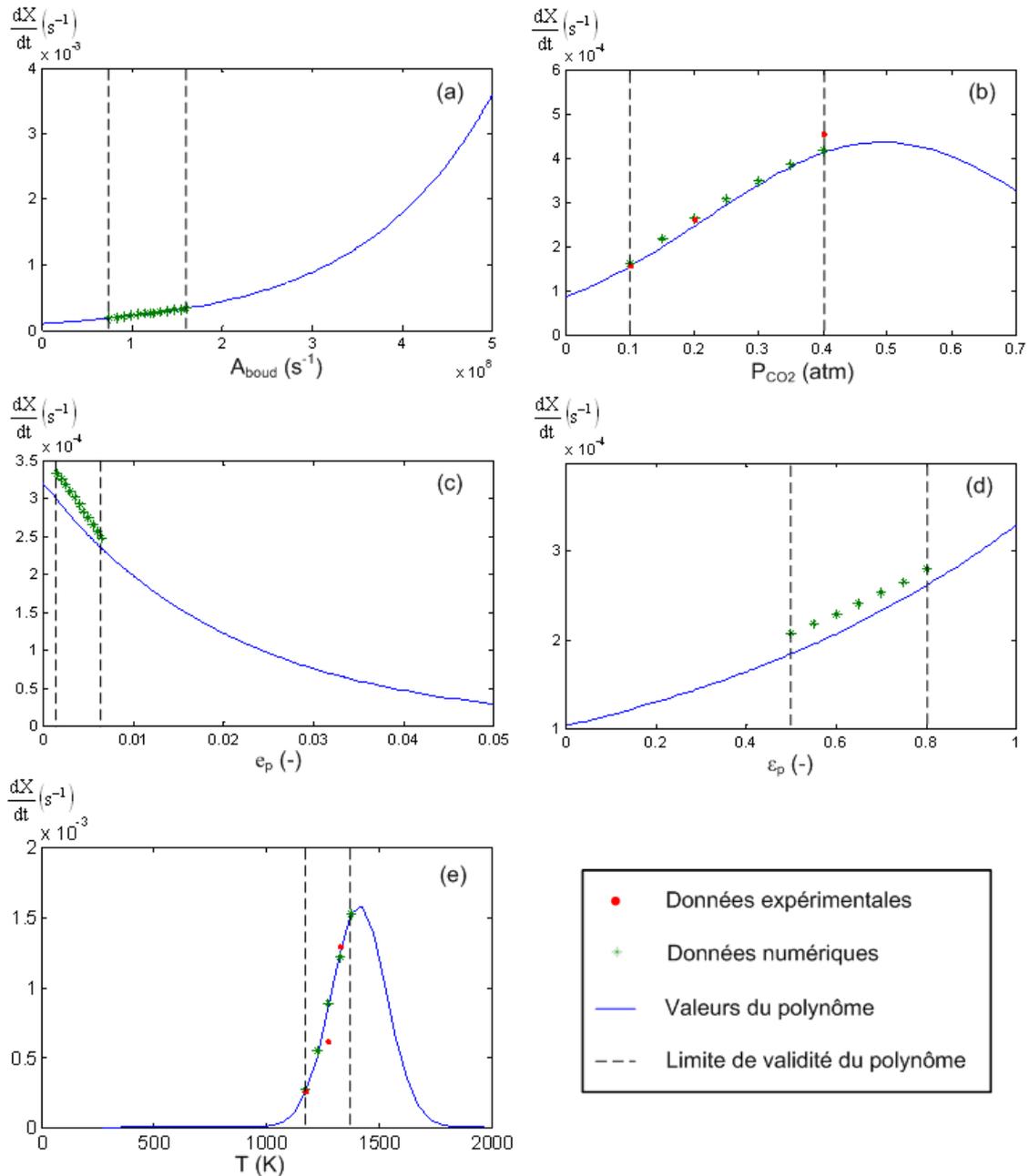


Figure IV-5 : Validation de la fonction cinétique apparente pour la réaction de Boudouard

Pour la réaction de combustion (Figure IV-6), la qualité de la fonction est moins bonne que celle des deux précédentes (CV<10%). Néanmoins, ces écarts sont acceptables compte tenu des erreurs sur les résultats expérimentaux à l’origine du modèle particule (~10%) [38].

Sur la Figure IV-6-a, on remarque que la cinétique apparente calculée par le modèle n’est pas sensible au facteur préexponentiel dans les conditions de référence (Tableau IV-3). Cependant, ce comportement est mal reproduit par la fonction car l’influence du facteur pré-exponentiel est très faible dans les conditions de référence. La fonction reste à être affinée pour le facteur préexponentiel.

Sur la Figure IV-6-e, on remarque que dans le domaine de validité la cinétique apparente calculée par le modèle varie avec la température entre 1000 et 1200K puis qu’elle devient indépendante de la température au-delà de 1200K. Ceci s’explique par un changement de régime de conversion de la particule : à 1200K, le

régime de conversion passe d'un régime diffusif interne (dépendant de la température) à un régime diffusif externe (indépendant de la température). De plus, on remarque que ce comportement est mal reproduit par la fonction car le changement de régime est très difficile à prendre en compte.

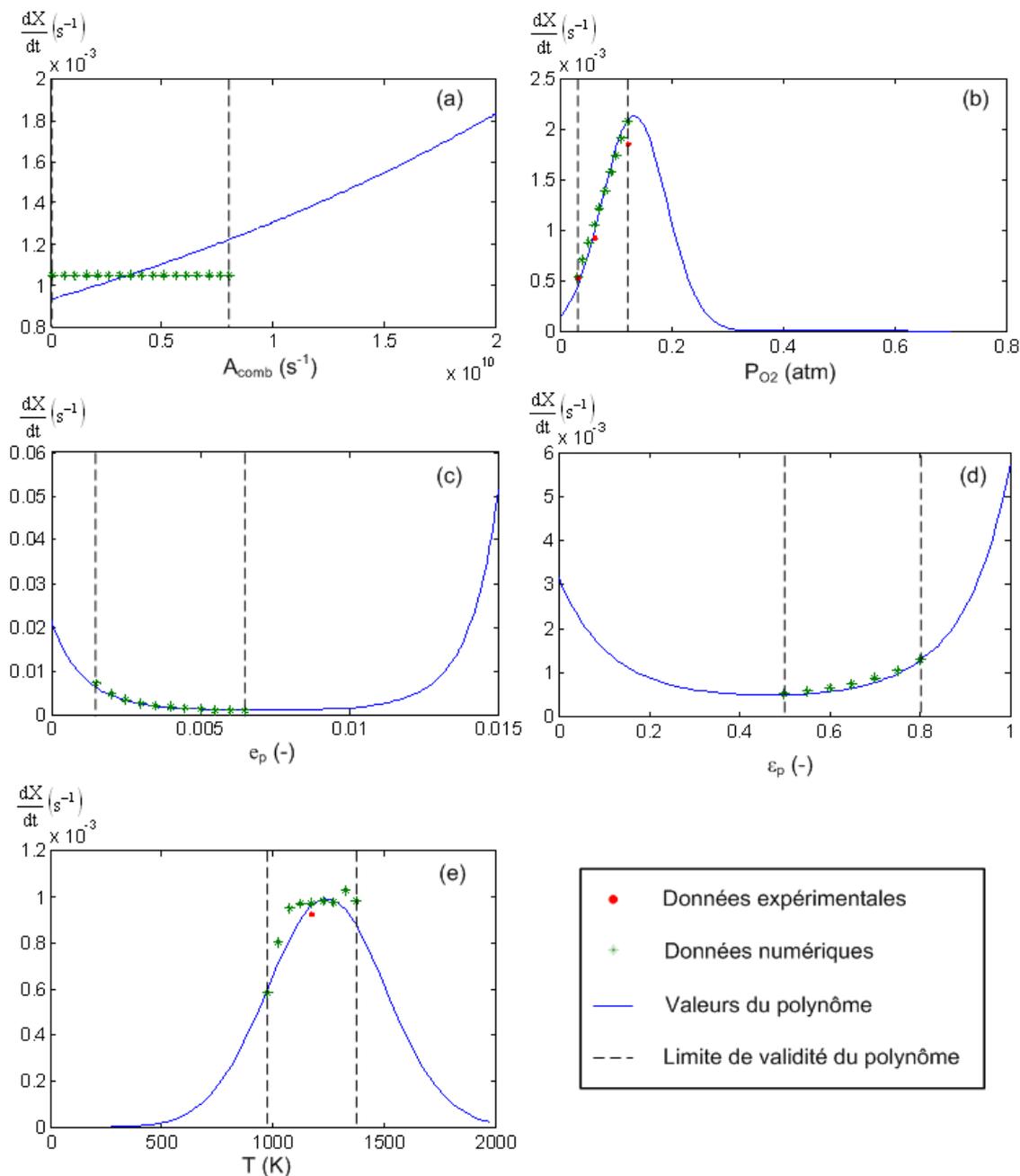


Figure IV-6 : Validation de la fonction cinétique apparente pour la combustion

III. APPLICATION A UN NOUVEAU CHARBON DE BIOMASSE : CAS DU GRANULE

Nous avons montré que les fonctions étaient capables de prédire la cinétique apparente de conversion d'une particule de CPF sous trois atmosphères différentes.

Lorsqu'un nouveau type charbon est utilisé, les deux propriétés propres à un charbon, que sont la porosité et le facteur préexponentiel, doivent être mises à jour dans la fonction. La porosité est directement mesurée en laboratoire. La détermination du facteur préexponentiel est plus complexe car elle nécessite la réalisation

d'expérimentations en régime chimique. Nous savons que ce type d'expérimentation reste très difficile et discutable. De ce fait, nous proposons de déterminer les nouveaux A_i par confrontation du $\frac{dX}{dt}$ calculé par les fonctions et du $\frac{dX}{dt}$ déterminé à partir d'expériences de gazéification d'une particule de charbon sous H₂O, CO₂ ou O₂.

Dans cette partie, nous présentons la méthodologie de validation des A_i dans les cas du charbon de granulés (CG). La principale différence entre les CPF et les CG se trouve au niveau de la porosité (Tableau IV-6). Par rapport au CPF, la porosité des CG est plus faible d'environ 40%

Tableau IV-6 : Propriétés des CPF et des CG

	CPF	CG
e _{p,0} [mm]	1,5-6,5mm	4,2
ε ₀ [-]	0,74	0,51

Les expériences de gazéification ont été réalisées sur le réacteur de macro-TG (ThermoGravimétrie) de l'EMAC [20, 29, 37, 38, 63, 94, 150-154], présenté en Annexe B.

Pour déterminer les trois A_i , nous avons réalisé des expériences en duplicata (Tableau IV-7) dans lesquelles nous avons fait varier la pression partielle p_i d'une part et la température T d'autre part.

Tableau IV-7 : Conditions opératoires des expériences de gazéification de CG

Réactif	Pression partielle (%vol.)	Température (K)
H ₂ O	10	1173
	20	
	40	1073
	20	1273
	20	1273
CO ₂	20	1173
	40	1273
	20	
O ₂	3	1173
	12	1273
	3	

III.1. RESULTATS EXPERIMENTAUX

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux de gazéification de CG. Nous avons tracé dans la Figure IV-7 l'évolution de la conversion d'une particule au cours du temps pour les réactions de vapogazéification (a), de Boudouard (b) et de combustion (c).

Comme pour les CPF, on constate que la cinétique apparente des CG, correspondant à la pente de la courbe, est globalement constante jusqu'à 90% de conversion dans nos conditions opératoires.

Concernant la vapogazéification, on remarque que pour des températures de 1273, 1173 et 1073K, les temps de conversion sont respectivement de 19, 39 et 122 min. Cette réaction est donc très sensible à la température ; elle est environ 6,5 fois plus rapide à 1273K qu'elle ne l'est à 1073K. Concernant l'influence de la pression partielle en H₂O à 1173K, la conversion complète d'une particule est atteinte en 25min à 40% d'H₂O alors que ce temps n'est que de 39 et 71 min respectivement à 20 et 10%vol. d'H₂O. La vitesse de vapogazéification augmente donc dans un rapport de 3 entre 10 et 40%vol. d'H₂O.

Concernant la réaction de Boudouard, les temps de conversion à 1173 et 1273K sont respectivement de 72 et 31min. La réaction est donc environ 2 fois plus rapide à 1273K qu'elle ne l'est à 1173K. On peut aussi remarquer que la réaction est sensible à la pression partielle en CO₂. A 20 et 40% de CO₂, les temps de conversion sont respectivement de 50 et 72 min.

Pour la combustion, on remarque que la réaction est plus sensible à la pression partielle. En effet, elle est 4 fois plus rapide à 12% d'O₂ qu'elle ne l'est à 3% avec un temps de conversion respectif de 16 et 65 min. Par contre, l'influence à la température est faible : les temps de conversion sont de 53 et 65 min à 1273 et 1173K respectivement.

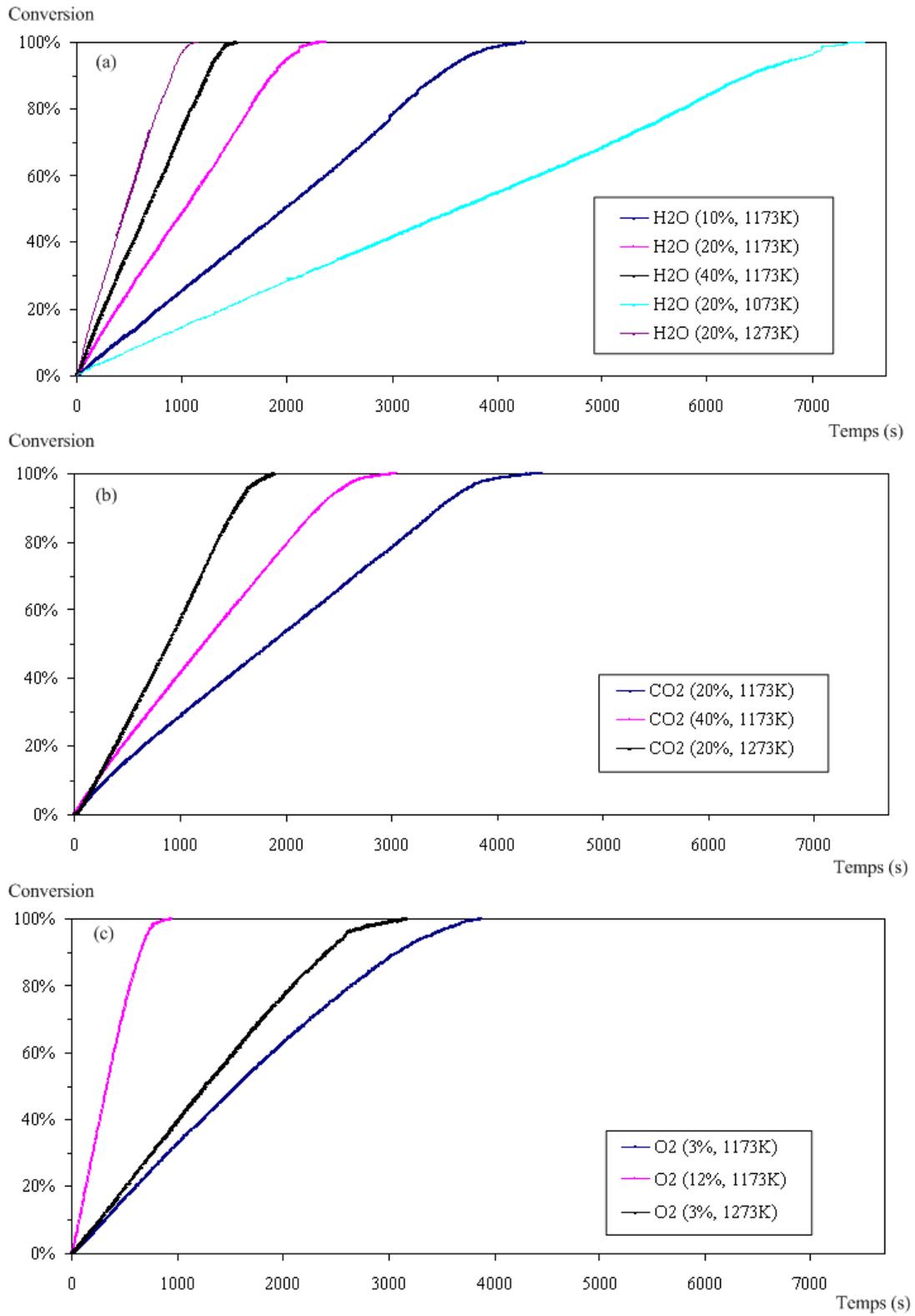


Figure IV-7 : Gazéification des CG sous H₂O (a), CO₂ (b) et oxydation sous O₂ (c)

III.2. VALIDATION DE LA FONCTION : DETERMINATION DU NOUVEAU A

Nous proposons maintenant de déterminer le facteur préexponentiel A_i des CG pour chaque réaction.

La méthode détaillée ici pour la vapogazéification est également valable pour les autres réactions.

Nous avons d'abord calculé la cinétique apparente $\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{exp}}^{0 \rightarrow 50}$ de la vapogazéification pour chaque expérience réalisée (Tableau IV-8, 3^{ème} colonne).

Les conditions opératoires (T , $p_{\text{H}_2\text{O}}$) et les propriétés du charbon (e_p 4,2 mm ; ε_0 0,51) étant connues, nous avons ensuite ajusté le A_i dans la fonction de manière à minimiser la moyenne quadratique des écarts (5^{ème} colonne) entre la cinétique apparente calculée (4^{ème} colonne) à celle mesurée expérimentalement.

Tableau IV-8 : Comparaison de la cinétique apparente expérimentale et calculée - cas de la vapogazéification

T (K)	H ₂ O (atm)	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{exp}}^{0 \rightarrow 50}$	$\left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{calc}}^{0 \rightarrow 50}$	(Exp - Calc)	CV (%)
1173	0,1	$2,53 \cdot 10^{-4}$	$2,89 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-9}$	6,63
1173	0,2	$4,81 \cdot 10^{-4}$	$4,59 \cdot 10^{-4}$	$4,63 \cdot 10^{-10}$	2,29
1173	0,4	$7,49 \cdot 10^{-4}$	$7,77 \cdot 10^{-4}$	$7,66 \cdot 10^{-10}$	1,81
1073	0,2	$1,38 \cdot 10^{-4}$	$1,27 \cdot 10^{-4}$	$1,28 \cdot 10^{-10}$	4,27
1273	0,2	$1,07 \cdot 10^{-3}$	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$1,17 \cdot 10^{-9}$	1,62

Ainsi, nous avons déterminé le facteur pré-exponentiel A_i pour chaque réaction. Dans la Figure IV-9, nous confrontons les A_i des CPF et des CG. La différence entre les A_i des CPF et des CG est faible pour les réactions de Boudouard et de vapogazéification : le coefficient de variation est toujours inférieur à 12%. Ces résultats sont cohérents avec le fait que les CPF et les CG :

- sont issus du pin maritime ;
- ont été produits dans les mêmes conditions de pyrolyse (température 750°C, temps de séjour 1h, vitesse de chauffe 50°C.min⁻¹).

Concernant la réaction de combustion, le A_i augmente d'un rapport de 3 entre les CPF ($1,1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$) et les CG ($3,1 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$). Cette différence peut s'expliquer par le fait que la réaction de combustion est plutôt contrôlée par les transferts externes. De ce fait, nous pensons que la validation par le A_i permet de corriger la différence de cinétique intrinsèque et de vitesse des transferts externes entre les deux charbons.

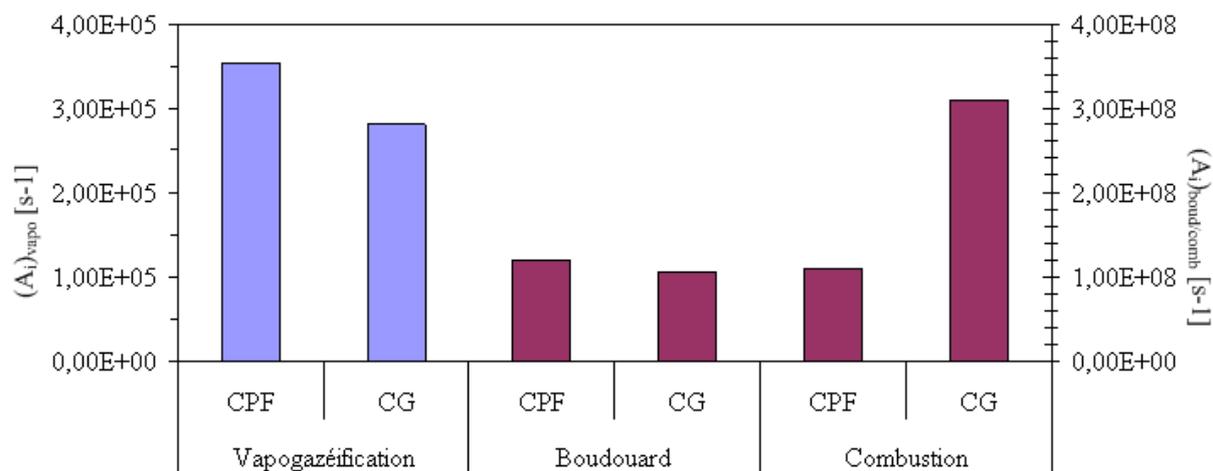


Figure IV-8 : Facteurs préexponentiels des CPF et des CG pour les trois réactions considérées

On peut noter que ces valeurs figurent bien dans le domaine de développement des fonctions “cinétique apparente” (Tableau IV-2).

Enfin, nous proposons de présenter la validation des A_i en comparant les données expérimentales (en abscisse) et les données calculées par les fonctions (en ordonnée) pour chaque réaction (Figure IV-9).

Dans le cas de la vapogazéification et de la combustion, la différence entre les valeurs expérimentales de cinétique apparente et les valeurs calculées est toujours inférieure à 7% pour chaque condition opératoire. Pour la réaction de Boudouard, elle est inférieure à 15%. Ces différences peuvent s’expliquer du fait que la sensibilité à la température (E_a) ou à la pression partielle (n) n’est pas identique d’un charbon à l’autre. Au vue de la précision des résultats expérimentaux (~10%), ces écarts nous semblent acceptables pour prédire la cinétique apparente des CG.

En conclusion, les fonctions cinétiques apparentes déterminées pour des CPF peuvent être utilisées pour des GC.

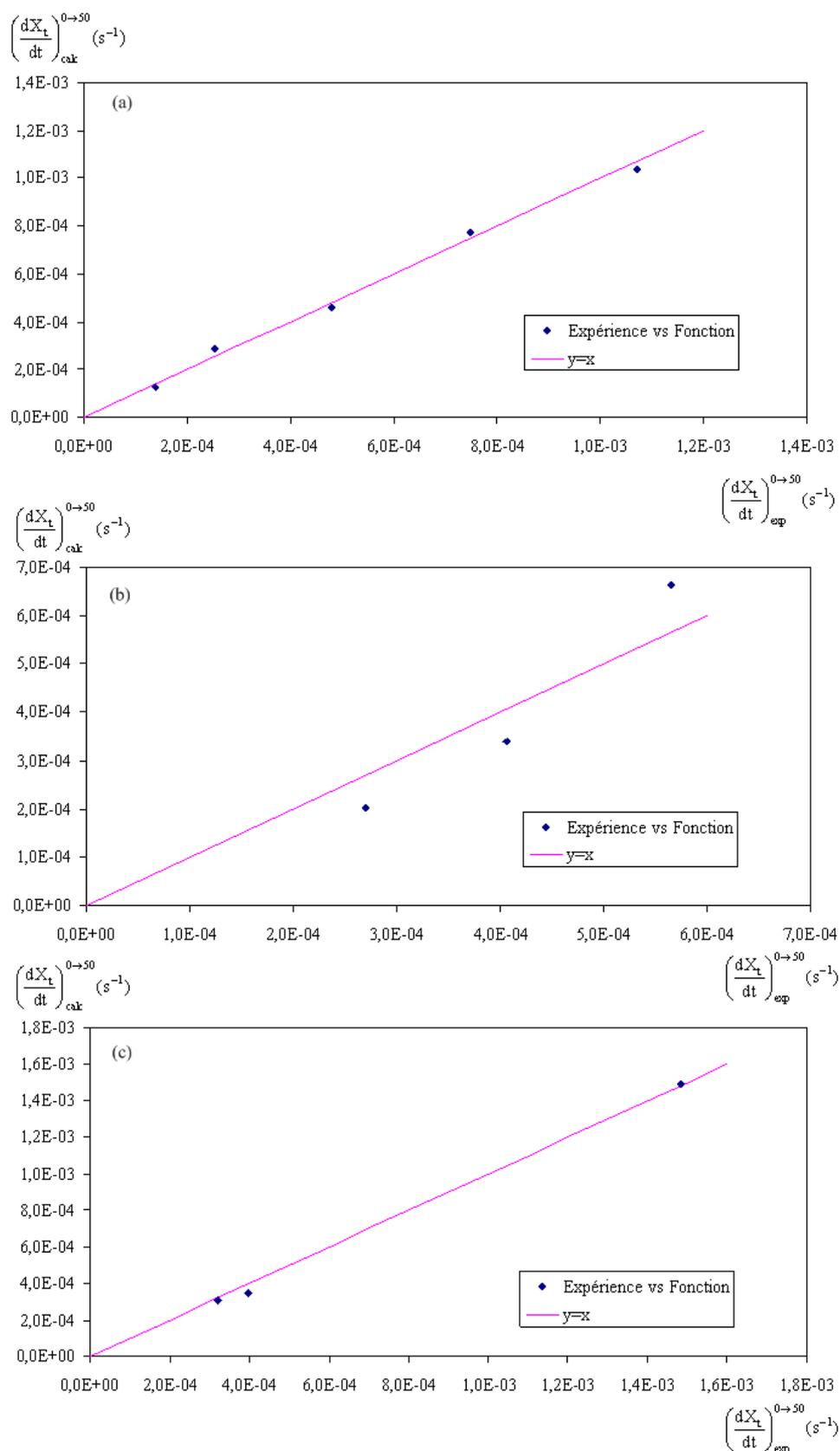


Figure IV-9 : Comparaison de la cinétique apparente expérimentale et calculée pour les réactions de vapogazéification (a), de Boudouard (b) et de combustion (c)

IV. CONCLUSION

Nous avons développé trois fonctions qui expriment les cinétiques apparentes des réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion pour une particule de charbon de bois de type plaquette ou granulé. Ces fonctions prennent en compte la cinétique intrinsèque et les transferts internes et externes de chaleur et de matière se déroulant à l'échelle de la particule. Elles dépendent des conditions opératoires - température T, pression partielle du réactif p_j - et des propriétés de la biomasse : porosité ε_{p,0}, épaisseur e_{p,0} et facteur préexponentiel A_i.

Leur développement s'appuie sur une méthode originale qui fait intervenir un modèle numérique de particule et un plan d'expérience numérique. Le modèle intègre la complexité des phénomènes mis en jeu à cette échelle. Le plan d'expérience a permis de définir les simulations à réaliser et d'établir une corrélation entre la cinétique apparente calculée par le modèle et les paramètres influents.

La fonction $\left(\frac{dX}{dt}\right)_i = f(T, p_j, \epsilon_{p,0}, e_{p,0}, A_i)$ a été calculée pour chaque réaction (Eq. Chap IV-6 à IV.8). Elles permettent de reproduire la sensibilité de la cinétique aux variables retenues dans leur domaine de validité (Tableau IV-9).

Tableau IV-9 : Domaine de validité des fonctions

Facteurs	Vapogazéification	Boudouard	Combustion
T [K]	1073-1373	1173-1373	973-1373
p _j [atm]	0,1-0,4	0,1-0,4	0,1-0,4
E _{p,0} [mm]	1,5-6,5	1,5-6,5	1,5-6,5
ε ₀ [-]	0,5-0,8	0,5-0,8	0,5-0,8
A _i [s ⁻¹]	2,1 · 10 ⁵ - 5,4 · 10 ⁵	0,75 · 10 ⁸ - 1,65 · 10 ⁸	0,1 · 10 ⁹ - 8 · 10 ⁹

Ces fonctions ont ensuite été validées pour un nouveau charbon très différent issu de granulés de bois (CG). La détermination des facteurs préexponentiels a été faite par confrontation de 3 à 5 résultats expérimentaux (selon la réaction) à l'échelle particule avec les fonctions f(X_j).

En résumé, nous avons développé des fonctions qui sont relativement simples d'utilisation et adaptables à un nouveau charbon et capable de prédire la cinétique apparente d'une particule de manière satisfaisante. Ces fonctions permettront d'exprimer les termes sources intervenant dans les équations de conservation dans des modèles de lit fixe de charbon.

**CHAPITRE V - MODELISATION DE LA
GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS EN LIT
FIXE CONTINU**

CHAPITRE V - MODELISATION DE LA GAZEIFICATION DE CHARBON DE BOIS EN LIT FIXE CONTINU

I. INTRODUCTION

La modélisation de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon nécessite de considérer l'ensemble des phénomènes physicochimiques qui ont lieu aussi bien à l'échelle du lit qu'à l'échelle de la particule (Figure V-1). Une approche à deux échelles requiert un modèle de lit et un sous-modèle de la particule :

- A l'échelle du lit, la résolution des équations de conservation permet de prédire le comportement du lit fixe continu lors de sa gazéification, c'est-à-dire de déterminer les champs des grandeurs physiques telles que la température et la composition des gaz, la densité et la vitesse du lit ou la perte de charge.
- A l'échelle de la particule, la résolution des équations de conservation permet de déterminer la cinétique apparente de conversion qui est à l'origine des flux de matière et de chaleur échangés entre les particules et la phase gazeuse β . Il est également possible de déterminer la réduction de la taille des particules contribuant au tassement du lit.

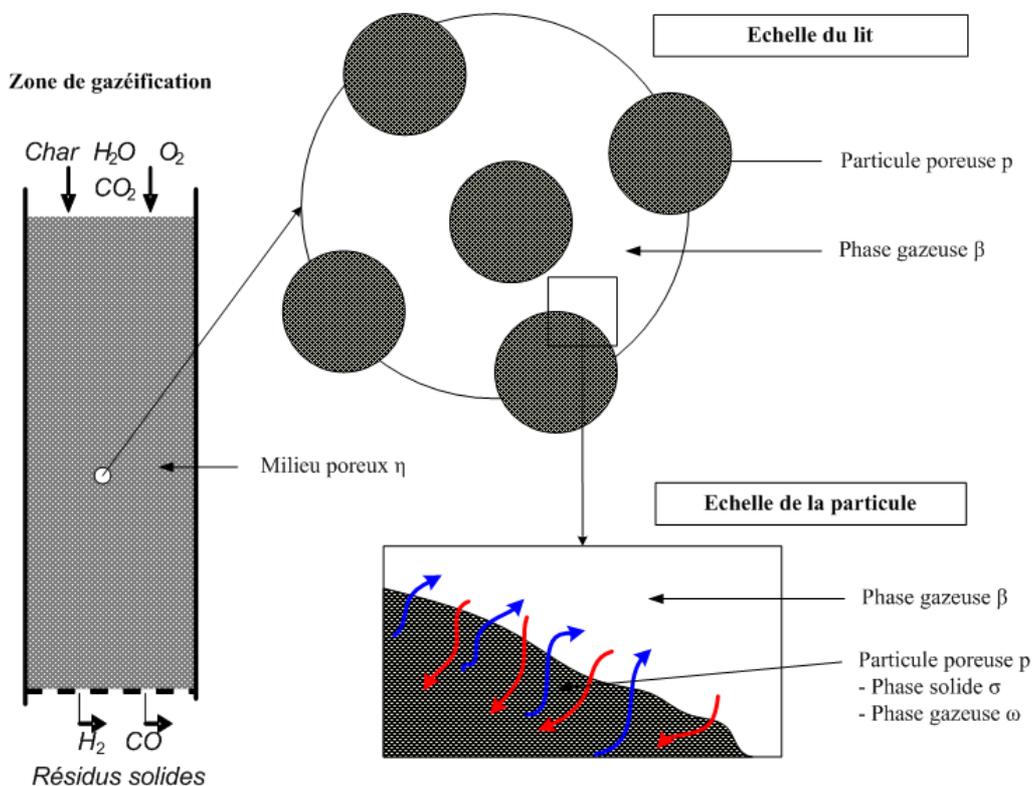


Figure V-1 : Les deux échelles d'observation du milieu poreux

Les modèles à deux échelles sont complexes à développer. De plus, ils engendrent des temps de calcul très longs, qui pénalisent fortement leur utilisation pour des applications pratiques telles que le dimensionnement et l'optimisation de réacteurs.

Pour ces raisons, nous avons privilégié une approche simplifiée. Le modèle que nous avons développé présente les caractéristiques suivantes :

- Le lit de charbon est considéré comme un milieu poreux continu η constitué d'une phase gazeuse β et d'une phase solide carbonée σ ;
- Les équations classiques de conservation sont résolues à l'échelle du lit uniquement ;
- Les phénomènes ayant lieu à l'échelle de la particule sont pris en compte par le calcul de la vitesse de conversion d'une particule à l'aide des fonctions "cinétique apparente" présentées dans le *chap. IV*. Concernant les réactions homogènes, nous supposons qu'elles ont lieu dans la phase gazeuse β uniquement. Le calcul de leur cinétique s'appuie sur des modèles de la littérature ;
- Le tassement du lit est exprimé à l'aide d'une fonction "tassement" déterminée à partir des résultats expérimentaux présentés dans le *Chap. III*. Cette fonction permet de prendre en compte les phénomènes physicochimiques et mécaniques responsables du tassement tels que la réduction de la taille des particules due à la consommation de carbone, la fracturation ou le réarrangement des particules.

II. DESCRIPTION DU MODELE

II.1. GEOMETRIE

Nous avons développé un modèle 1D stationnaire qui simule la gazéification du charbon dans le réacteur à lit fixe continu CFiB. Le domaine de calcul est limité à l'espace occupé par le lit dans le réacteur, soit un cylindre d'une hauteur H égale à 65 cm et d'un rayon R égal à 10 cm (Figure V-2).

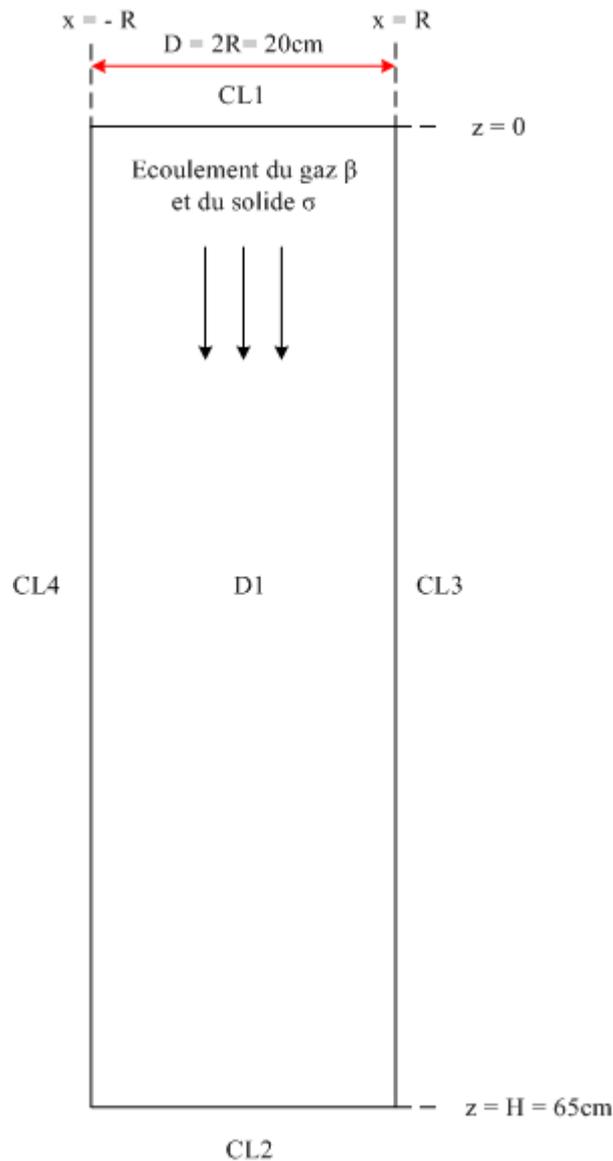


Figure V-2 : Représentation de la géométrie du lit

La géométrie considérée présente :

- un domaine (D1) représentant le lit de charbon, dans lequel sont résolues les équations de conservation de la matière, de la chaleur et de la quantité de mouvement ;
- quatre conditions aux limites (CL) correspondant à l'entrée et la sortie du lit (CL1 et CL2 respectivement), et aux parois internes du réacteur (CL3 et CL4).

II.2. EQUATIONS DE CONSERVATION

Nous modélisons un régime stationnaire car l'enjeu de ces travaux est d'améliorer les procédés étagés industriels, qui fonctionnent la majorité du temps en régime permanent. De plus, la validation expérimentale du modèle n'est réalisable que pour ce régime de fonctionnement (*Chap. III*). L'étude du régime transitoire, qui nécessiterait des modifications mineures du modèle, pourra être envisagée à la suite de ces travaux de thèse si nécessaire. De ce fait, les équations de conservation suivantes ne prennent pas en compte les termes d'accumulation.

II.2.1. Equation de conservation de la quantité de mouvement et équation de continuité pour le gaz

A partir des résultats expérimentaux présentés dans le *Chap III*, et en considérant une taille des particules constantes dans le lit, nous avons estimé que le nombre de Reynolds particulaire pouvait varier entre 10 et 40. La valeur dépend de la position dans le lit (entrée ou sortie), des conditions opératoires de gazéification (température et composition du gaz d'attaque) et du type de charbon (charbon de plaquettes forestières CPF ou de granulés CG). Le régime d'écoulement dans le lit est donc de transition. De ce fait, la relation d'Ergun est la plus à même de décrire l'écoulement du gaz à travers le milieu poreux. Cependant, l'implémentation de la relation d'Ergun n'est pas réalisable sous COMSOL®. L'utilisation de cette relation peut constituer une perspective d'évolution du modèle dans le cas d'achat de modules COMSOL® complémentaires.

A l'instar de nombreux modèles en lit fixe [119, 148, 155], nous avons donc utilisé la loi de Darcy pour décrire l'écoulement du gaz à travers le lit de charbon :

$$-\vec{\text{grad}} \mathbf{P}_\eta = \frac{\mu_\beta}{K_\eta} \cdot \vec{\mathbf{U}}_\alpha \quad (\text{Eq. Chap V-1})$$

Avec ;

\mathbf{P}_η [Pa], la pression dans le lit de charbon.

μ_β [$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$], la viscosité dynamique de la phase gazeuse β .

K_η [m^2], la perméabilité du lit.

\mathbf{U}_α [m.s^{-1}], la vitesse superficielle de la phase gazeuse β .

L'équation de Darcy est couplée à l'équation de continuité de la phase gazeuse. L'équation de continuité s'écrit :

$$\text{div}(C_{\beta/\eta} \cdot \vec{\mathbf{U}}_\beta) = \text{St}_g \quad (\text{Eq. Chap V-2})$$

Avec :

$C_{\beta/\eta}$ [mol.m^{-3}], la concentration de la phase gaz dans le milieu poreux.

St_g [$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$], le terme source de production et de consommation des espèces gazeuses par les réactions.

U_{β} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], la vitesse interstitielle de la phase gazeuse β .

Dans les équations V-1 et V-2, la vitesse est la vitesse relative des gaz par rapport au solide. La vitesse du solide étant négligeable devant la vitesse interstitielle des gaz ($U_{\sigma}/U_{\beta} < 10^{-4}$), nous pouvons directement utiliser U_{β} .

L'étude expérimentale, présentée dans le Chap III, a montré que la pression dans la zone de gazéification est proche de la pression atmosphérique. Ainsi, nous pouvons considérer les gaz comme parfaits pour exprimer leur concentration molaire $C_{\beta/\eta}$ dans le milieu poreux :

$$C_{\beta/\eta} = C_{\beta} \cdot \varepsilon_{\text{inter}} = \frac{P_{\eta}}{R \cdot T_{\eta}} \cdot \varepsilon_{\text{inter}} \quad (\text{Eq. Chap V-3})$$

Avec :

C_{β} [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$], la concentration de la phase gazeuse.

R [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], la constante universelle des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$).

T_{η} [K], la température du milieu poreux.

$\varepsilon_{\text{inter}}$ [-], la porosité interparticulaire du lit.

II.2.2. Equation de conservation de la chaleur

Les études de Mermoud [63], Tagutchou [38] et Van de Steene [20] à l'échelle de la particule ont montré que la gazéification d'une particule de charbon n'était pas limitée par les transferts internes et externes de chaleur. De ce fait, nous ferons l'hypothèse simplificatrice de l'équilibre thermique local entre la phase solide et la phase gazeuse ($T_{\beta}=T_{\sigma}$). L'équation générale de conservation de la chaleur s'écrit alors [119, 139] :

$$\underbrace{\left((C_{\beta/\eta} \cdot \overline{Cp}_{\beta} \cdot \vec{U}_{\beta}) + (C_{\sigma/\eta} \cdot \overline{Cp}_{\sigma} \cdot \vec{U}_{\sigma}) \right)}_{\text{Terme d'advection}} \cdot \vec{\text{grad}} T_{\eta} - \underbrace{\text{div}(\lambda_{\eta} \cdot \vec{\text{grad}} T_{\eta})}_{\text{Terme de conduction}} = Q_{\text{tot}} \quad (\text{Eq. Chap V-4})$$

Avec ;

Cp_{β} [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], la capacité calorifique à pression constante de la phase gazeuse.

$C_{\sigma/\eta}$ [$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$], la concentration molaire de carbone dans le milieu poreux.

Cp_{σ} [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], la capacité calorifique à pression constante de la phase solide carbonée.

U_{σ} [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$], la vitesse de la phase solide carbonée.

λ_{η} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$], la conductivité thermique effective du milieu poreux.

Q_{tot} [$\text{W}\cdot\text{m}^{-3}$], le terme source de production et de consommation de chaleur par les réactions.

II.2.3. Equations de conservation des espèces gazeuses

L'équation de conservation pour une espèce gazeuse j est présentée ci-dessous :

$$\underbrace{\operatorname{div}(C_{j,\beta/\eta} \cdot \vec{U}_\beta)}_{\text{Terme d'avection}} - \underbrace{\operatorname{div}(D_{j,N_2}^* \cdot C_{\beta/\eta} \cdot \operatorname{grad} x_j)}_{\text{Terme de diffusion}} = St_j \quad (\text{Eq. Chap V-5})$$

Avec :

$C_{j,\beta/\eta}$ [mol.m⁻³], la concentration molaire de l'espèce gazeuse j dans le milieu poreux.

D_{j,N_2}^* [m².s⁻¹], le coefficient de diffusion effectif de l'espèce j dans la phase gazeuse. Le choix et le calcul de ce terme sont détaillés dans le §II.5.

x_j [-], le titre molaire de l'espèce j dans la phase gazeuse.

St_j [mol.m⁻³.s⁻¹] est le terme source de production et de consommation de l'espèce j par les réactions.

La phase gazeuse étant potentiellement constituée de six espèces chimiques j (N₂, O₂, CO₂, H₂O, H₂, CO), nous avons utilisé six équations de conservation.

II.2.4. Prise en compte du tassement du lit

Le tassement du lit de particules est un phénomène clef de la gazéification du lit fixe continu de charbon. Il influence notamment le temps de séjour des particules et la perte de charge dans le réacteur. A titre d'exemple, la vitesse au bas du réacteur peut être 30 fois plus faible qu'à l'entrée du réacteur.

Cependant, le tassement est très complexe à décrire. Il est contrôlé par la réduction de la taille des particules due à la consommation de carbone et par des phénomènes mécaniques tels que la fragmentation, la fracturation, la friction et le réarrangement des particules. En raison de cette complexité, de nombreux auteurs ne prennent pas en compte le tassement dans leur modèle [66, 75, 113, 114]. Les modèles les plus sophistiqués [73, 126, 140, 141] adoptent un modèle à cœur rétrécissant des particules pour modéliser le tassement du lit.

Afin de prendre en compte l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors du tassement, nous avons eu recours à une approche originale :

- Le tassement agit directement sur la vitesse et sur la densité du lit de charbon. Pour décrire l'impact du tassement, nous avons donc considéré l'équation de conservation de la phase solide carbonée :

$$\operatorname{div}(C_{\sigma/\eta} \cdot \vec{U}_\sigma) = St_c \quad (\text{Eq. Chap V-6})$$

Où St_c [mol.m⁻³.s⁻¹] est le terme source de consommation de carbone par les trois réactions hétérogènes.

Dans l'Eq. Chap V-6, nous supposons que la vitesse du solide U_σ est homogène sur la section du réacteur et varie uniquement en fonction de l'axe z . Elle sera notée V_σ par la suite.

Cette équation permet de calculer la concentration molaire de carbone le long du réacteur.

- La vitesse du solide V_σ est fonction du taux de conversion X selon un polynôme d'ordre 2 ($f(X)$) :

$$V_{\sigma}(X) = V_{\sigma,0} \cdot f(X) \quad (\text{Eq. Chap V-7})$$

Nous introduisons ainsi $f(X)$, une fonction empirique appelée fonction “tassement”, qui prend en compte l’ensemble des phénomènes mis en jeu lors du tassement. Il nous paraît plus judicieux d’exprimer le tassement en fonction de X - taux de conversion des particules - qu’en fonction de z pour s’affranchir de la géométrie du réacteur. La fonction $f(X) = \frac{V_{\sigma}(X)}{V_{\sigma,0}}$ a été déterminée à partir des profils

de vitesse et de conversion au sein du réacteur, présentés dans le *Chap. III*. Les coefficients du polynôme ont été déterminés de manière à ajuster $f(X)$ avec le rapport de la vitesse du lit mesurée à un taux de conversion donné sur celle initiale $\frac{V_{\sigma}(X)}{V_{\sigma,0}}$. La fonction tassement a été déterminée pour les deux charbons utilisés :

- pour le Charbon de Plaquettes Forestières (CPF) :

$$f(X)_{\text{CPF}} = -1,03 \cdot 10^{-4} \cdot X^2 + 4,25 \cdot 10^{-4} \cdot X + 1 \quad (\text{Eq. Chap V-8})$$

- pour le Charbon de Granulés (CG) :

$$f(X)_{\text{CG}} = -6,07 \cdot 10^{-5} \cdot X^2 - 3,55 \cdot 10^{-3} \cdot X + 1 \quad (\text{Eq. Chap V-9})$$

Dans les équations V-8 et V-9, le taux de conversion X (en %) est calculé selon la méthode du bilan carbone que nous avons présentée dans le *Chap III – II.2.3*.

$$X = \frac{[\text{CO}_2] + [\text{CO}] - [\text{CO}_2]_0}{[\text{C}]_0} \quad (\text{Eq. Chap V-10})$$

Pour le calcul du taux de conversion X , la méthode du taux de cendres n’est pas utilisable car la phase solide est supposée être composée de carbone uniquement. La méthode du débit surfacique du charbon est également inutilisable car elle dépend de la vitesse du solide qui est la variable à calculer dans l’*Eq. Chap V-7*.

Pour montrer l’impact de ces fonctions dans le modèle, nous avons tracé dans la Figure V-3 l’évolution de $f(X)_{\text{CPF}}$ et de $f(X)_{\text{CG}}$ en fonction de la conversion. Pour les deux types de charbon, on remarque que $f(X)$ diminue de 1 ($X=0$) à 0,01 et 0,04 ($X=100\%$) respectivement pour les CPF et les CG. Ces deux valeurs sont supérieures à 0 car à 100% de conversion, il subsiste des cendres minérales, non consommées par les réactions hétérogènes, qui s’écoulent dans le réacteur. La vitesse des cendres (à 100% de conversion) est respectivement 100 et 25 fois plus lente que la vitesse initiale.

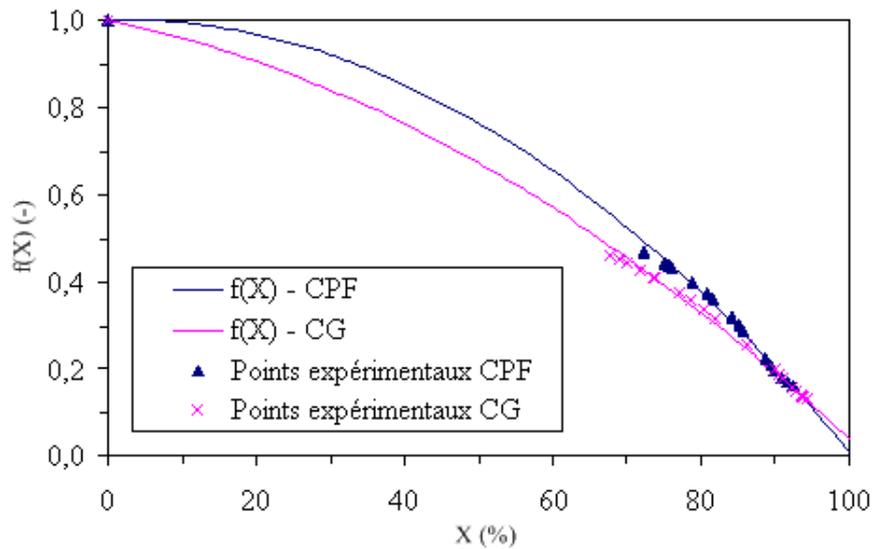


Figure V-3 : Evolution de $f(X)$ en fonction de la conversion dans le cas des CPF et des CG

II.3. CONDITIONS AUX LIMITES

Les conditions limites CL 1, 2, 3 et 4 (Figure V-2) sont de type Dirichlet.

II.3.1. Entrée du lit – CL1

A l'entrée du lit, un débit de gaz, transportant des espèces gazeuses et de la chaleur, et un débit de solide, transportant du carbone et de la chaleur, alimentent le milieu poreux.

- Condition aux limites de l'équation de continuité

$$\text{Vitesse du gaz} \quad \vec{U}_\beta \Big|_{x,z=0} = \vec{U}_{\beta,e} \quad (\text{Eq. Chap V-11})$$

- Conditions aux limites de l'équation de conservation de la matière

$$\text{Concentration de l'espèce } j \quad C_{j,\beta/\eta} \Big|_{x,z=0} = C_{j,\beta/\eta,e} \quad (j = 1 \text{ à } 6) \quad (\text{Eq. Chap V-12})$$

$$\text{Concentration de carbone} \quad C_{\sigma/\eta} \Big|_{x,z=0} = C_{\sigma/\eta,e} \quad (\text{Eq. Chap V-13})$$

- Condition aux limites de l'équation de conservation de la chaleur

$$\text{Température du milieu poreux} \quad T_\eta \Big|_{x,z=0} = T_{\eta,e} \quad (\text{Eq. Chap V-14})$$

II.3.2. Sortie du lit – CL2

En sortie, un flux convectif de gaz, de solide et de chaleur s'échappe du lit de charbon.

- Conditions aux limites de l'équation de conservation de la quantité de mouvement

$$\text{Pression atmosphérique} \quad P \Big|_{x,z=H} = P_{\text{atm}} \quad (\text{Eq. Chap V-15})$$

- Conditions aux limites de l'équation de conservation de la matière

$$\text{Flux diffusif nul} \quad \vec{n} \cdot \left(-D_{j,N_2} \cdot C_{\beta/\eta} \cdot \vec{\text{grad}} x_j \right) \Big|_{x,z=H} = 0 \quad (j=1 \text{ à } 6) \quad (\text{Eq. Chap V-16})$$

\vec{n} est le vecteur normal (n_x, n_y) défini tel que :

- sa direction soit perpendiculaire à la limite considérée (parois, entrée ou sortie) ;
- son sens soit orienté vers l'extérieur du domaine D1 ;
- sa norme soit égale à 1.

A noter que le produit scalaire dans l'Eq. Chap V-16 signifie que la composante normale du vecteur $\vec{\text{grad}} x_j$ est nulle en sortie.

- Conditions aux limites de l'équation de conservation de la chaleur

$$\text{Flux conductif nul} \quad \vec{n} \cdot \left(-\lambda_\eta \cdot \vec{\text{grad}} T_\eta \right) \Big|_{x,z=H} = 0 \quad (\text{Eq. Chap V-17})$$

II.3.3. Parois du réacteur – CL3 et CL4

- Conditions aux limites de l'équation de continuité

$$\text{Absence de frottement} \quad \vec{n} \cdot \left(\vec{U}_\beta \right) \Big|_{x=|R|,z} = 0 \quad (\text{Eq. Chap V-18})$$

- Conditions aux limites de l'équation de conservation de la matière

$$\text{Parois étanche au gaz} \quad \vec{n} \cdot \left(C_{j,\beta/\eta} \cdot \vec{U}_\beta - D_{j,N_2} \cdot C_{\beta/\eta} \cdot \vec{\text{grad}} x_j \right) \Big|_{x=|R|,z} = 0 \quad (\text{Eq. Chap V-19})$$

- Conditions aux limites de l'équation de conservation de la chaleur

$$\text{Isolation thermique} \quad \vec{n} \cdot \left((C_{\beta/\eta} \cdot \overline{Cp}_\beta \cdot \vec{U}_\beta) + (C_{\sigma/\eta} \cdot \overline{Cp}_\sigma \cdot \vec{U}_\sigma) - \lambda_\eta \cdot \vec{\text{grad}} T_\eta \right) \Big|_{x=|R|,z} = 0 \quad (\text{Eq. Chap V-20})$$

II.4. TERMES SOURCES

Les équations de conservation font intervenir des termes sources réactionnels permettant d'exprimer la production et la consommation :

- des espèces chimiques $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}]$;
- de chaleur $[\text{W} \cdot \text{m}^{-3}]$.

Dans la zone de gazéification, il existe deux types de réactions :

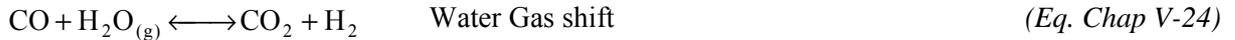
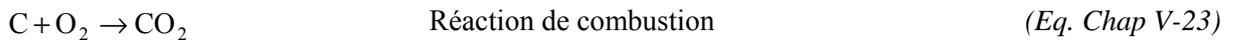
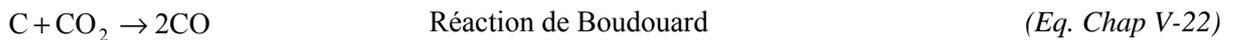
- les réactions homogènes qui ont lieu dans la phase gazeuse β ;
- les réactions hétérogènes qui ont lieu au niveau des particules de charbon.

En ce qui concerne les réactions homogènes, la cinétique est définie à partir des modèles cinétiques de la littérature.

Les réactions hétérogènes de gazéification se déroulant à l'échelle de la particule, la cinétique est exprimée à l'aide des fonctions "cinétique apparente" $\left(\frac{dX}{dt}\right)_i$ présentés dans le *Chap IV*. Ces fonctions intègrent l'ensemble des phénomènes mis en jeu lors de la gazéification des particules (réactions chimiques, transferts de chaleur et de matière à la surface et à l'intérieur de la particule).

II.4.1. Réactions chimiques

Nous avons considéré trois réactions hétérogènes et une réaction homogène :



L'étude expérimentale, présentée dans le *Chap. III*, montre que la concentration en méthane dans le gaz de synthèse est très faible (<0,2%vol. sur humide) dans la plage de conditions opératoires étudiée. De ce fait, les réactions de méthanation et de reformage du méthane ne sont pas considérées.

II.4.2. Termes sources de matière

Les termes sources de matière interviennent dans l'équation de continuité (*Eq. Chap V-6*), dans les équations de conservation des espèces gazeuses j (*Eq. Chap V-9*) et du carbone (*Eq. Chap V-10*). Ils expriment la quantité de matière produite ou consommée par les réactions.

- La réaction de vapogazéification

$$\left(\frac{dC_j}{dt}\right)_{\text{vapo}} = \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{vapo}} \cdot C_{\sigma/\eta}^0 \quad (\text{Eq. Chap V-25})$$

- La réaction de Boudouard

$$\left(\frac{dC_j}{dt}\right)_{\text{boud}} = \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{boud}} \cdot C_{\sigma/\eta}^0 \quad (\text{Eq. Chap V-26})$$

- La réaction de combustion

$$\left(\frac{dC_j}{dt}\right)_{\text{comb}} = \left(\frac{dX}{dt}\right)_{\text{comb}} \cdot C_{\sigma/\eta}^0 \quad (\text{Eq. Chap V-27})$$

Avec :

$\left(\frac{dC_j}{dt}\right)_i$, la vitesse de consommation de carbone par la réaction hétérogène i en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

$\left(\frac{dX}{dt}\right)_i$, la cinétique de conversion d'une particule due à la réaction hétérogène i en s^{-1} . Elle est calculée par

les fonctions "cinétique apparente" présentées dans le *Chap. IV*.

Dans les équations V-25 à V-27, la vitesse de consommation de carbone dépend de la concentration initiale de carbone $C_{\sigma/\eta}^0$ à $X=0$.

La concentration initiale de carbone est déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$C_{\sigma/\eta}^0 = \frac{C_{\sigma/\eta}}{1-X} \quad (\text{Eq. Chap V-28})$$

- La réaction du gaz à l'eau (WGS)

Le modèle cinétique utilisé est celui proposé par Gururanjan [156] :

$$\left(\frac{dC_j}{dt}\right)_{\text{WGS}} = \frac{k_{\text{wgs}}}{(R \cdot T)^2} \cdot \left(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{K_{\text{eq}}^{\text{wgs}}} \right) \quad (\text{Eq. Chap V-29})$$

k_{wgs} et $K_{\text{eq}}^{\text{wgs}}$ suivent une loi d'Arrhenius (Tableau V-1).

Tableau V-1 : Paramètres cinétiques utilisés pour la réaction du gaz à l'eau

	k_{wgs}	$K_{\text{eq}}^{\text{wgs}}$
A_{wgs}	$2,78 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$2,65 \cdot 10^{-2}$
Ea_{wgs}	$1510,70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$	$32911 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Chaque espèce chimique peut intervenir dans plusieurs réactions en tant que réactif ou produit. Nous présentons, dans le Tableau V-2, les termes sources de matière intervenant dans l'équation de continuité (St_g), dans les équations de conservation des espèces gazeuses (St_j) et dans l'équation de conservation du carbone (St_C).

Tableau V-2 : Expression des termes sources de matière (en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$)

Espèce	Expression du terme source de matière St_j
St_C	$-\left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{vapo}} - \left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{boud}} - \left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{comb}}$
St_{CO_2}	$-\left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{boud}} + \left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{comb}} + \left(\frac{dH_2}{dt}\right)_{\text{WGS}}$
$St_{\text{H}_2\text{O}}$	$-\left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{vapo}} - \left(\frac{dH_2}{dt}\right)_{\text{WGS}}$
St_{O_2}	$-\left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{comb}}$
St_{CO}	$\left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{vapo}} + 2 \cdot \left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{boud}} - \left(\frac{dH_2}{dt}\right)_{\text{WGS}}$
St_{H_2}	$\left(\frac{dC_C}{dt}\right)_{\text{vapo}} + \left(\frac{dH_2}{dt}\right)_{\text{WGS}}$
St_g	$St_{\text{CO}_2} + St_{\text{H}_2\text{O}} + St_{\text{O}_2} + St_{\text{CO}} + St_{\text{H}_2}$

II.4.3. Termes sources de chaleur

Le terme source de chaleur Q_{tot} , intervenant dans l'équation de conservation de la chaleur, s'écrit :

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{boud}} + Q_{\text{vapo}} + Q_{\text{comb}} + Q_{\text{WGS}} \quad (\text{Eq. Chap V-30})$$

Dans l'équation V-30, Q_i exprime la consommation ou la production de chaleur par la réaction i et s'écrit :

$$Q_i = \left(\frac{dC_k}{dt}\right)_i \cdot \Delta H_{r,i}^T \quad (\text{Eq. Chap V-31})$$

Dans l'équation V-31, $\Delta H_{r,i}^T$ [J.mol^{-1}] est l'enthalpie de la réaction i à la température de réaction T . Ce terme s'exprime :

$$\Delta H_{r,i}^T = \Delta H_{r,i}^0 + n_{\text{H}_2\text{O}} \cdot L_v + \sum_j \left(n \int_{T_0}^T C_{p_k} \cdot dT \right) \quad (\text{Eq. Chap V-32})$$

Avec :

$\Delta H_{r,i}^0$ [J.mol^{-1}], l'enthalpie standard de la réaction i à la température de référence T_0 (Annexe C).

L_v [$J \cdot mol^{-1}$], la chaleur latente de vaporisation de l'eau (Annexe C). Ce terme est valable uniquement pour la vapogazéification et la réaction WGS.

n [-], le coefficient stœchiométrique de l'espèce j dans la réaction i .

$\int_{T_0}^T C_{p_k} \cdot dT$ [$J \cdot mol^{-1}$], l'intégrale de la capacité calorifique d'une espèce k (char ou gaz) (Annexe C)

II.5. CALCUL DES COEFFICIENTS EFFECTIFS

Les expressions des coefficients effectifs, tels que la perméabilité, la diffusivité et la conductivité, qui apparaissent dans les équations V-5 à V-10 sont issues de la littérature.

Ces coefficients sont fonction de la porosité interparticulaire, de la tortuosité ou du diamètre des particules. Compte tenu du tassement, l'évolution de ces paramètres avec la conversion est très difficile à déterminer. De plus, l'étude expérimentale présentée dans le *Chap. III* ne nous permet pas d'entreprendre une approche empirique pour exprimer l'évolution de ces paramètres. Pour ces raisons, nous considérons la porosité interparticulaire, la tortuosité et le diamètre des particules comme étant constants le long du lit. Leurs valeurs sont celles du lit à son état initial avant gazéification. Nous présentons par la suite une étude de sensibilité qui montre la faible influence de ces trois paramètres sur les résultats du modèle, permettant ainsi de valider ces hypothèses simplificatrices. Ce modèle ne pourra donc pas être utilisé pour comprendre l'évolution de la perte de charge dans le lit.

- Perméabilité du lit de charbon

La perméabilité K_η du lit est calculée à partir de la relation de Blake et Kozeny [157] :

$$K_\eta = 150 \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{inter,0})^2}{\varepsilon_{inter,0}^3} \cdot \frac{\mu_\beta}{d_{p,0}^2} \quad (Eq. Chap V-33)$$

Où d_p^2 [m] est le diamètre moyen des particules

- Conductivité thermique effective du milieu poreux

La conductivité effective du milieu poreux est liée au rayonnement $f(T_\eta)$ et à la conductivité de la phase solide et de la phase gazeuse par la relation de Salvador [119] :

$$\lambda_\eta = 0,5 \cdot (\lambda_{serie} + \lambda_{paral}) \cdot f(T_\eta) \quad (Eq. Chap V-34)$$

Avec :

$$\lambda_{serie} = \varepsilon_{inter,0} \cdot \lambda_\beta + (1 - \varepsilon_{inter,0}) \cdot \lambda_\sigma \quad (Eq. Chap V-35)$$

$$\lambda_{paral} = \frac{\lambda_\sigma \cdot \lambda_\beta}{\varepsilon_{inter,0} \cdot \lambda_\sigma + (1 - \varepsilon_{inter,0}) \cdot \lambda_\beta} \quad (Eq. Chap V-36)$$

$$f(T_\eta) = 3,172 \cdot 10^{-6} \cdot T_\eta^2 - 1,02 \cdot 10^{-3} \cdot T_\eta + 0,992 \quad (\text{Eq. Chap V-37})$$

Avec :

λ_{serie} [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], la conductivité thermique du milieu poreux sous l'hypothèse d'un agencement en série de la phase solide et de la phase gazeuse.

λ_{paral} [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], la conductivité thermique du milieu poreux sous l'hypothèse d'un agencement en parallèle de la phase solide et de la phase gazeuse.

λ_σ [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], la conductivité thermique de la phase solide

λ_β [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$], la conductivité thermique de la phase gazeuse

$f(T_\eta)$ est une fonction empirique permettant de prendre en compte le rayonnement. A noter que cette fonction a été développée pour un milieu poreux composé de carton et de polyéthylène.

- Diffusivité effective des espèces gazeuses au sein du lit

Le coefficient de diffusivité effective est fonction de la porosité interparticulaire et de la tortuosité du lit. Il s'exprime [33, 38] :

$$D_{j,N_2}^* = \frac{\epsilon_{\text{inter},0}}{\tau_0} \cdot D_{j,N_2} \quad (\text{Eq. Chap V-38})$$

Le coefficient de diffusion moléculaire est calculé à partir d'une valeur de référence et corrigé en fonction de la température et de la pression.

$$D_{j,N_2} = D_{j,N_2}(T_{\text{ref}}, P_{\text{ref}}) \cdot \left(\frac{P_{\text{ref}}}{P} \right) \cdot \left(\frac{T}{T_{\text{ref}}} \right)^{3/2} \quad (\text{Eq. Chap V-39})$$

La diffusivité moléculaire de référence est calculée selon la loi de Fick qui considère la diffusion d'une espèce j dans un solvant qui est ici l'azote. La loi de Fick est valable tant que la concentration de l'espèce j reste inférieure à 10%vol. Cependant, les résultats expérimentaux (*Chap. III*) ont montré la présence d'espèces j à des concentrations supérieures à 10%vol. Dans ce cas, la diffusivité est calculée selon la loi de Maxwell-Stefan. Ce calcul étant très complexe [33], les modèles de gazéification utilisent généralement la loi de Fick [38, 63, 135, 158].

La tortuosité est calculée à partir d'une relation empirique développée pour un lit de particules parallélépipédiques [159] :

$$\tau_0 = 1 - 0,41 \cdot \ln(\epsilon_{\text{inter},0}) \quad (\text{Eq. Chap V-40})$$

Enfin, l'expression des autres variables intervenant dans les équations du §I telles que la capacité calorifique, la conductivité et la viscosité dynamique sont détaillées en Annexe C.

II.6. METHODE NUMERIQUE ET VALIDATION DU MAILLAGE

La résolution du système d'équations est réalisée à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics[®] v3.5a. Il s'agit d'un code commercial adapté à la modélisation de phénomènes couplés dans les domaines de la thermique, de la mécanique des fluides et du génie chimique. Les équations de conservation sont implémentées telles que présentées dans le §II.2. Le solveur linéaire direct UMFPACK a été utilisé pour résoudre les équations de conservation. Ce solveur résout des problèmes de la forme $Ax=B$ à partir de routines développées par Tim Davis [160]. Le logiciel COMSOL[®] utilise la méthode des éléments finis pour la résolution des équations de conservation ; le maillage retenu est constitué de mailles triangulaires dans notre cas.

Pour valider la finesse du maillage, nous avons réalisé une étude de convergence des résultats du modèle en fonction du nombre de mailles dans le domaine D1. Pour ce faire, nous avons réalisé six simulations avec un nombre de mailles croissant, de 190 à 30728, dans des conditions opératoires identiques. Ces conditions opératoires sont présentées dans le Tableau V-3. Une température de 910°C est utilisée pour mieux observer la sensibilité du modèle au maillage.

Tableau V-3 : Conditions opératoires pour l'étude de convergence

Température d'entrée	Composition du gaz			Vitesse du gaz	Densité du lit	Vitesse du solide
T (°C)	$C_{H_2O,\beta/\eta,e}$ (%vol.)	$C_{CO_2,\beta/\eta,e}$ (%vol.)	$C_{O_2,\beta/\eta,e}$ (%vol.)	$u_{\beta,e}$ (m.s ⁻¹)	ρ_σ (kg.m ⁻³)	$V_{\sigma,0}$ (m.s ⁻¹)
910	28	8,2	2,7	0,136	365,3	4.10^{-5}

Les résultats de l'étude de convergence sont présentés sur la Figure V-4. Pour chaque simulation, nous avons tracé les profils des cinq grandeurs qui caractérisent la zone de gazéification à savoir la conversion (a), la température (b), la concentration en H₂ (c) et CO (d), et la masse volumique du lit (e).

Sur cette figure comme sur celles présentées par la suite, nous traçons l'évolution des grandeurs physiques en fonction de la hauteur du lit uniquement car ces grandeurs n'évoluent pas en fonction de x. En effet, nous ne considérons pas à ce niveau les pertes thermiques aux parois et chaque section est considérée homogène et isotherme.

Sur les cinq graphiques, nous remarquons que les résultats du modèle n'évoluent plus à partir de 7682 mailles. Ce nombre de maille a donc été retenu pour l'ensemble des simulations présentées dans la suite de ce chapitre.

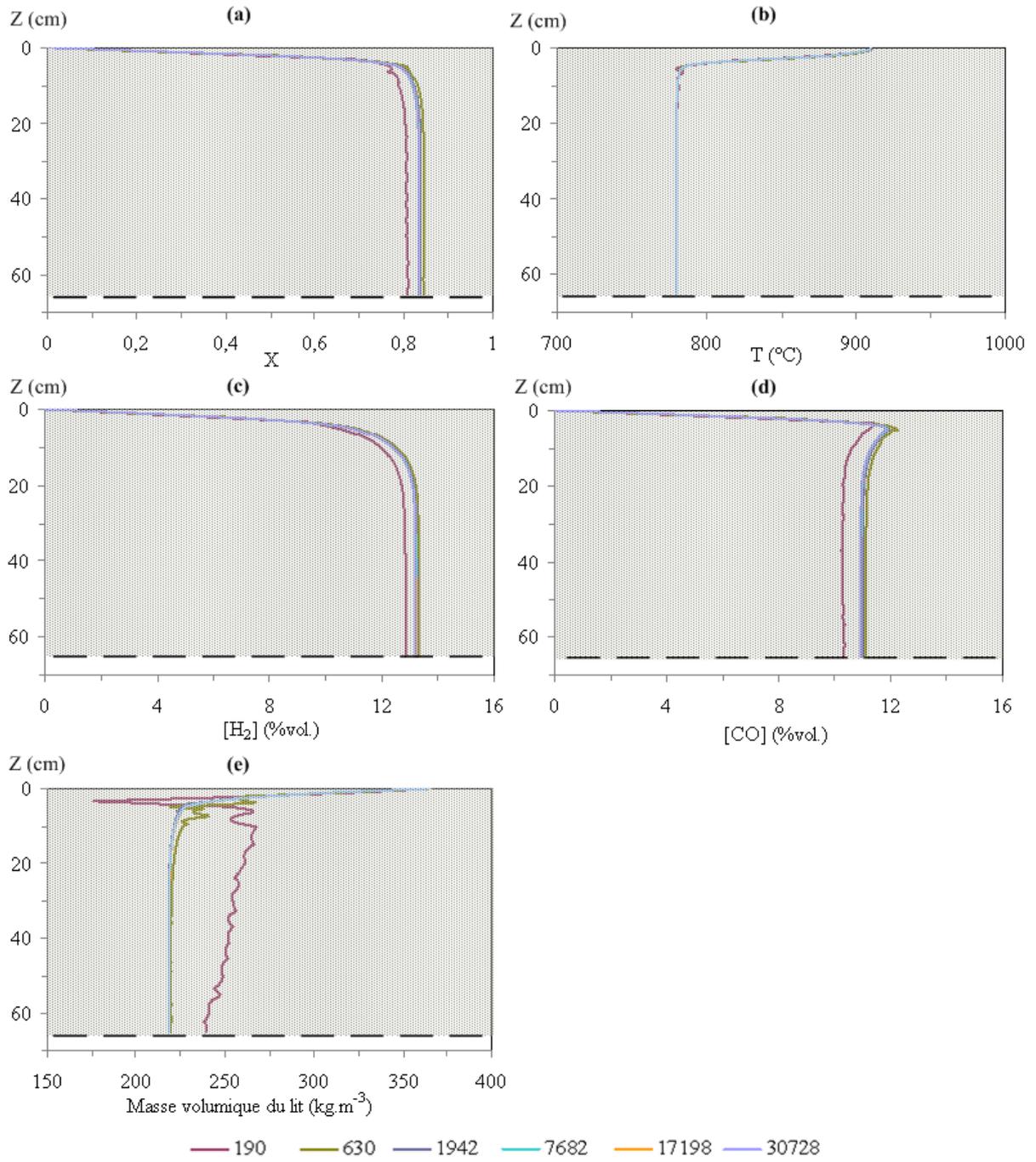


Figure V-4 : Validation du maillage du modèle

III. ÉTUDE DE SENSIBILITE

L'objectif de cette étude est tout d'abord de vérifier le bon comportement du modèle vis-à-vis des paramètres opératoires. Il s'agit ensuite d'identifier l'impact relatif de ces derniers sur les données de sortie du modèle afin de nous guider dans l'étape de calibration, présentée en §IV.1.

Cette étude consiste à observer l'influence des :

- conditions opératoires ;
- des cinétiques apparentes de conversion des particules ;
- des paramètres qui régissent les transferts de matière et de chaleur (conductivité effective du lit, diffusivité effective lit, porosité).

Les grandeurs observées le long du lit pour cette étude sont la conversion, la température, la concentration en H₂ et en CO dans le gaz et la masse volumique du lit.

Les conditions de référence sont celles du Tableau V-3, à l'exception de la température, augmentée à 1030°C.

III.1. SENSIBILITE AUX CONDITIONS OPERATOIRES

III.1.1. Sensibilité à la température

La sensibilité du modèle à la température d'entrée - de 930 à 1030°C - est présentée sur la Figure V-5.

Au regard de cette figure, nous observons qu'une augmentation de 100°C de la température entraîne en sortie du lit :

- une augmentation du taux de conversion de 87 à 100% (Figure V-5 - a) ;
- une augmentation de [H₂], de 13,6 à 14,5 %vol. (Figure V-5 - c) ;
- une augmentation de [CO], de 11,6 à 14,6 %vol. (Figure V-5 - d) ;
- une diminution de la masse volumique du lit, de 208,9 à 1,5 kg.m⁻³ (Figure V-5 - e).

De plus, la température d'attaque influence très faiblement la température finale (Figure V-5 - b) : à 65 cm, cette dernière est d'environ 780°C pour des températures d'attaque comprises entre 930 et 990°C. Par contre à 1030°C, la température en sortie est de 820°C. Cet écart s'explique du fait que la température d'entrée est supérieure à la température minimale nécessaire pour une conversion totale du charbon. L'augmentation de la température (simulation à 1030°C) entre 6 et 25 cm s'explique par la réaction exothermique WGS.

En comparant les graphiques a et e, on note que, lorsque la température d'attaque augmente de 930 à 1030°C, le taux de conversion final augmente d'un facteur de 1,1 alors que la densité diminue dans un rapport de 140. Ceci s'explique par le tassement du lit qui n'est pas linéaire en fonction de X. Il est beaucoup plus important à 100% de conversion (1030°C) qu'il ne l'est à 87% (930°C).

Pour la simulation à 1030°C, la densité du lit varie de 30 à 1,5 kg.m⁻³ entre 6 et 40 cm. Cette variation s'explique par une très légère augmentation du taux de conversion, non observable sur la graphique a.

Par ailleurs, on remarque que la densité finale est de 1,5 kg.m⁻³ alors que le taux de conversion est égal à 100%, correspondant normalement à une densité de 0 kg.m⁻³. Ceci montre une erreur au niveau des bilans massiques mais qui reste acceptable : elle est de 0,4% sur la masse volumique du lit. Elle peut s'expliquer par la tolérance relative du solveur fixée par le logiciel COMSOL.

Pour des températures d'attaque comprises entre 930 et 1030°C, la longueur de la zone de conversion³ s'allonge (Figure V-5 - a) : elle est de l'ordre de 6 cm pour la simulation à 1030°C et de 25 cm pour les autres simulations.

En ce qui concerne l'hydrogène et le monoxyde de carbone, quelle que soit la température d'attaque, leurs concentrations évoluent uniquement dans la zone de 0 - 25 cm :

- entre 0 et 6 cm, la production de CO et d'H₂ est principalement due à la conversion du charbon par les réactions hétérogènes.
- entre 6 et 25 cm, la consommation de CO et la production d'H₂ s'expliquent par la réaction WGS qui convertit le CO en H₂.

L'interprétation des variations de [CO] et [H₂] entre 0 et 25 cm a été réalisée par l'observation des vitesses des réactions, non présentée ici.

³ Longueur de la zone où la conversion varie.

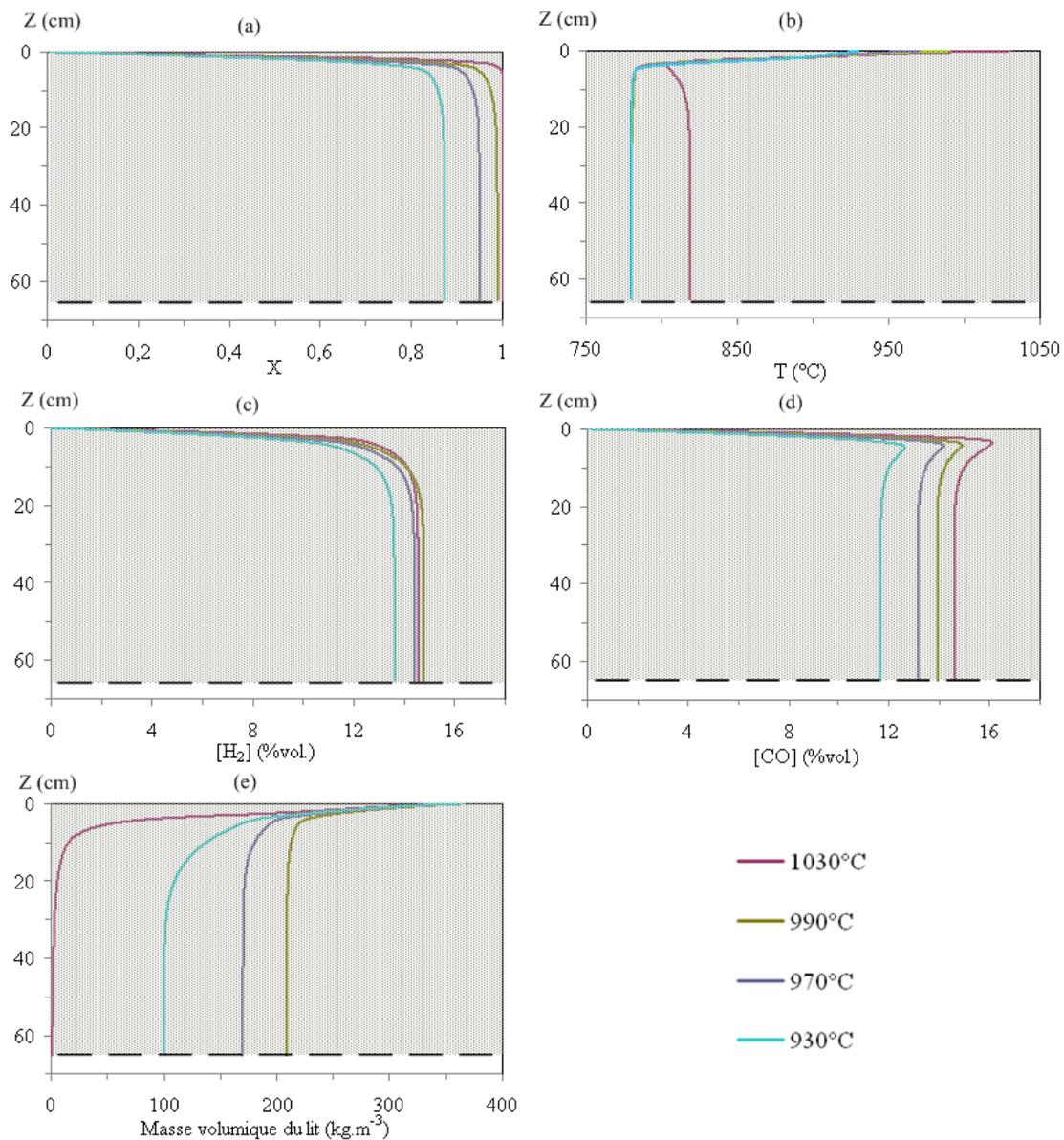


Figure V-5 : Impact de la température d'attaque sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H₂ (c) et CO (d) et de densité du lit (e)

III.1.2. Sensibilité à la concentration en H₂O

La sensibilité du modèle à la concentration en H₂O – de 10 à 28%vol. – est présentée sur la Figure V-6.

La concentration en H₂O influence significativement les profils d'H₂ et de CO (Figure V-6 – c et d). Pour une concentration en H₂O de 10%vol., la concentration en H₂ et CO à la sortie du lit est respectivement de 7,4% et 18,8%vol. Pour une concentration en H₂O de 28%vol. de vapeur d'eau, les concentrations en H₂ et CO sont identiques à la sortie du lit : 14,5%vol.

Sur les autres graphiques, on observe que l'augmentation de la concentration en H₂O (de 10 à 28%vol.) dans le gaz réactif entraîne en sortie du lit (z=65 cm) :

- une augmentation du taux de conversion du charbon, de 91 à 100 % (Figure V-6 - a) ;

- une augmentation de la température, de 771 à 820°C (Figure V-6 - b). Ceci est dû au sens d'évolution de la réaction WGS. Elle est endothermique à 10%vol. de H₂O et exothermique à 28%vol.
- une diminution de la densité du lit, de 196 à 1,5 kg.m⁻³ (Figure V-6 - e).

De plus, la longueur de la zone de conversion (graphique a), est de l'ordre de 6 cm pour les simulations à 10 et 28%vol. de vapeur d'eau et de 25 cm pour l'expérience à 20%vol. La longueur de la zone de variation des concentrations en CO et H₂⁴ (graphiques c et d) est de l'ordre de 25 cm pour les trois simulations.

L'observation des profils de [CO] et [H₂] (c et d) montre une inversion du sens d'évolution de la réaction WGS. En effet, elle agit dans le sens de la production de H₂ (et CO₂) lorsque la concentration en H₂O est supérieure à 20%vol. et dans le sens inverse - production de CO (et H₂O) - pour une concentration en H₂O de 10%vol. Ceci s'explique par un déplacement de l'équilibre du système chimique (loi de Le Chatelier) qui peut entraîner l'inversion de la réaction pour des faibles concentrations en H₂O.

⁴ Longueur de la zone où [CO] et [H₂] varient.

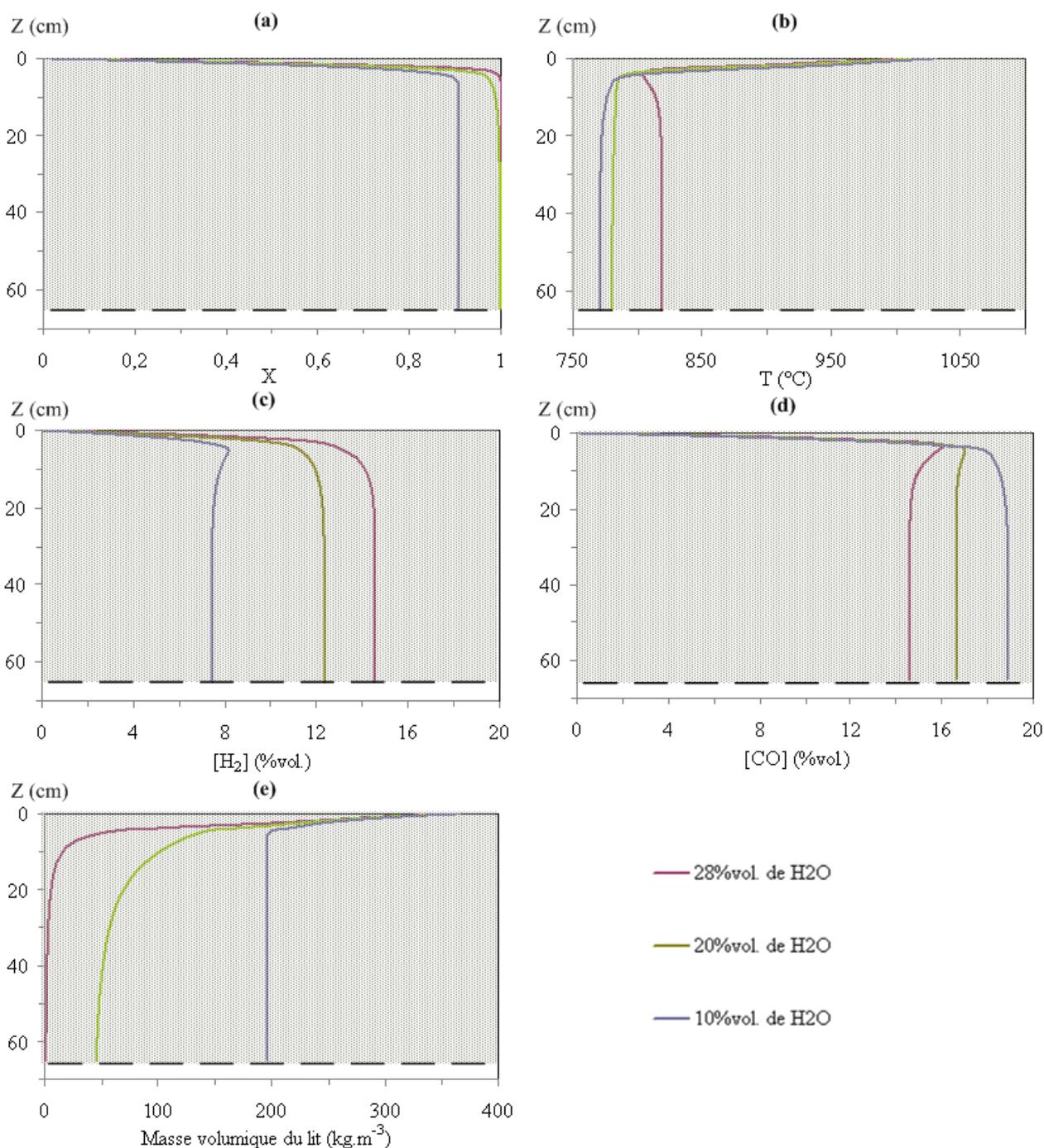


Figure V-6 : Impact de la concentration en H_2O dans le gaz réactif sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e)

III.1.3. Sensibilité à la concentration en CO_2

La sensibilité du modèle à la concentration en CO_2 – de 8,2 à 30%vol. - dans le gaz réactif est présentée sur la Figure V-7.

Pour cette étude, nous avons abaissé $[H_2O]$ à 10%vol. afin de limiter son influence sur la zone de gazéification et mieux observer l'impact de $[CO_2]$

Sur la Figure V-7, nous remarquons que le passage de 8,2 à 30 %vol. de $[CO_2]$ entraîne, en sortie du lit ($z=65\text{cm}$) :

- une augmentation du taux de conversion du charbon, de 86 à 94 % (Figure V-7 - a) ;
- une diminution de $[H_2]$, de 7,2 à 4,9 %vol. (Figure V-7 - c) ;
- une augmentation de $[CO]$, de 17,6 à 22,0 %vol. (Figure V-7 - d) ;
- une faible diminution de la densité du lit, de 212 à 200 $kg.m^{-3}$ (Figure V-7 - e).

Sur le graphique b, on remarque que la concentration en CO_2 dans le gaz réactif n'influence pas les profils de température.

Par ailleurs, les longueurs des zones de conversion (graphique a) et de variation de $[CO]$ et $[H_2]$ (graphique c et d) sont de 6 et 25 cm respectivement, quelle que soit la concentration en CO_2 dans le gaz réactif.

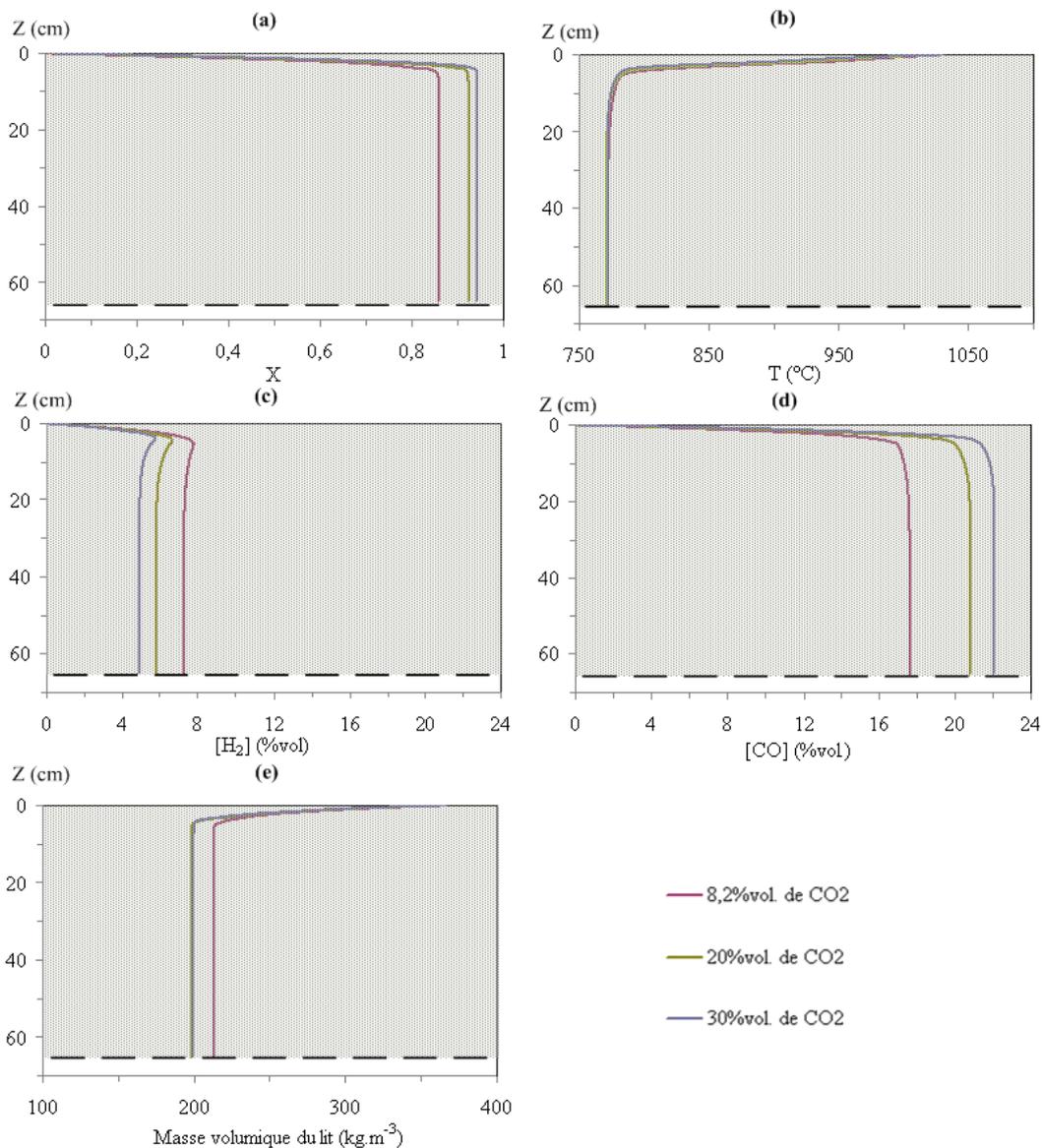


Figure V-7 : Impact de la concentration en CO_2 dans le gaz réactif sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e)

III.1.4. Sensibilité à la concentration en O_2

La sensibilité du modèle à la concentration en O_2 - de 0 à 2,8%vol. - est présentée sur la Figure V-8.

La concentration en O_2 dans le gaz réactif a une influence très importante sur les profils présentés. En effet, le passage de 0 à 2,8% pour $[O_2]$, entraîne en sortie du lit :

- une augmentation du taux de conversion du charbon dans un rapport de 1,8 environ, de 57 à 100% (Figure V-8 - a) ;
- une augmentation de la concentration en H_2 , de 12,1 à 14,5 %vol. (Figure V-8 - c) ;
- une augmentation de la concentration en CO , de 7,8 à 14,6%vol. (Figure V-8 - d) ;
- une diminution de la densité du lit dans un rapport supérieur à 170, de 264 à 1,5 $kg.m^{-3}$ (Figure V-8 - e).

A l'instar des concentrations en H_2O et en CO_2 , nous n'observons pas d'influence de $[O_2]$ sur la longueur de la zone de variation de H_2 et de CO (graphique c et d) : elle reste de 25 cm. Par contre, la longueur de la zone de conversion est d'environ 25 cm pour les expériences à 0 et 1% d' O_2 . Elle n'est plus que de 6 cm pour l'expérience à 2,8%vol. d' O_2 . Cette différence s'explique par l'apport thermique de l'oxydation qui accélère les cinétiques des réactions endothermiques.

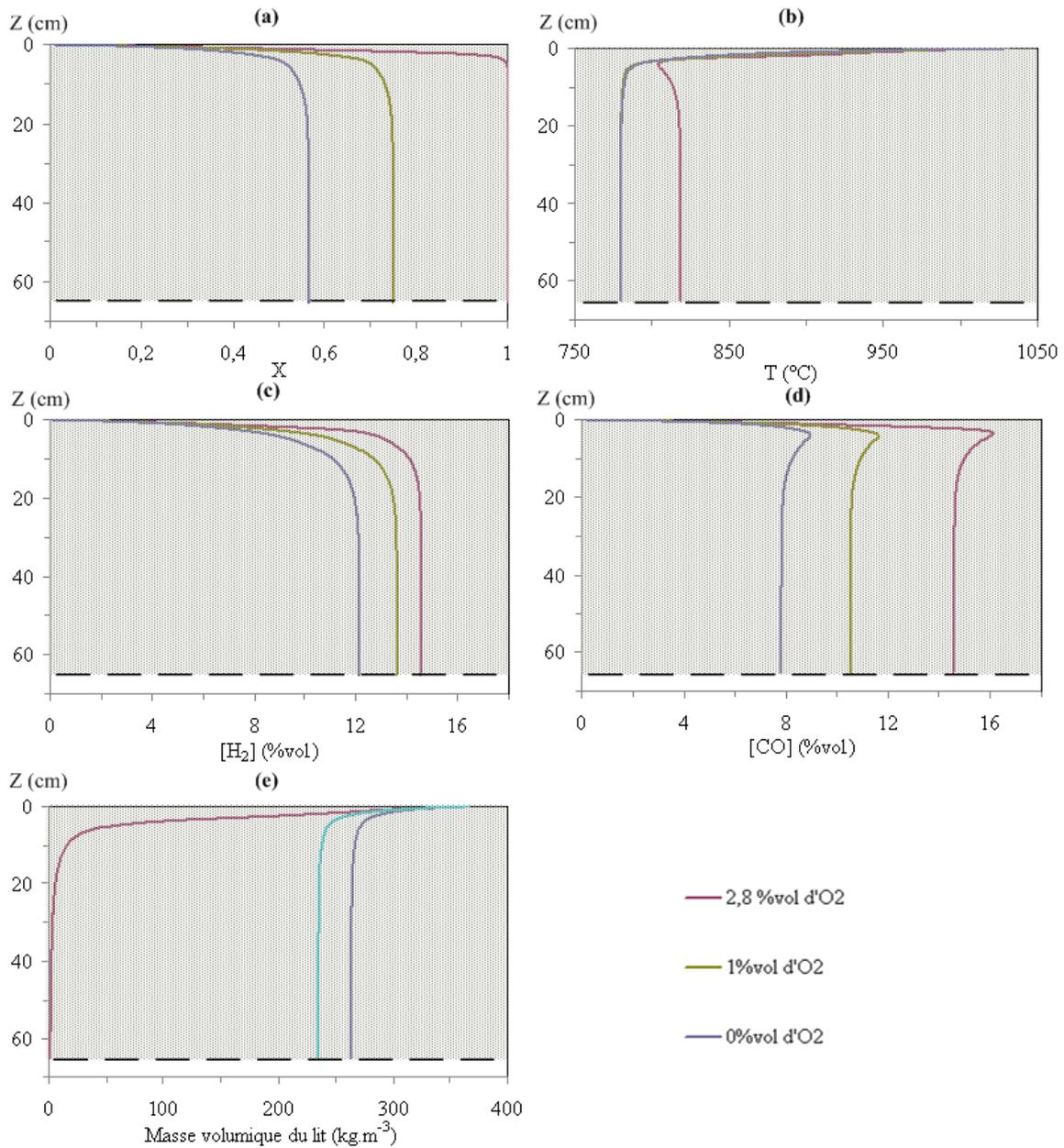


Figure V-8 : Impact de la concentration en O_2 dans le gaz réactif sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e)

III.2. SENSIBILITE A LA CINETIQUE APPARENTE DES PARTICULES

La sensibilité du modèle à la cinétique apparente des particules de charbon est présentée sur la Figure V-9. Pour les réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion, nous rappelons que la cinétique apparente est calculée à l'aide des fonctions "cinétique apparente", présentées dans le *Chap. IV*.

Dans cette étude de sensibilité, nous avons fait varier la cinétique apparente de chaque réaction hétérogène dans un rapport maximal de 10. Ainsi, les fonctions "cinétique apparente" ont été divisées par 2, par 5 et par 10 successivement.

La cinétique apparente agit essentiellement sur la longueur de la zone de conversion, phénomène peu observé lors des variations des conditions opératoires (§III.1). En effet, lorsque la cinétique diminue dans un rapport de 10, la longueur de la zone de conversion augmente de 6 à 50 cm environ (Figure V-9).

De plus, lorsque la cinétique est divisée par 10, on observe en sortie du lit ($z=65\text{cm}$) :

- une diminution de la température, de 818 à 798°C (Figure V-9 - b). Cette différence s'explique par une contribution plus importante de la réaction exothermique WGS lorsque les cinétiques apparentes sont rapides ;
- une augmentation de la densité du lit, de 1,5 à 36,6 kg.m^{-3} (Figure V-9 - e). Cet écart s'explique par une légère différence sur le taux de conversion d'environ 0,3%.

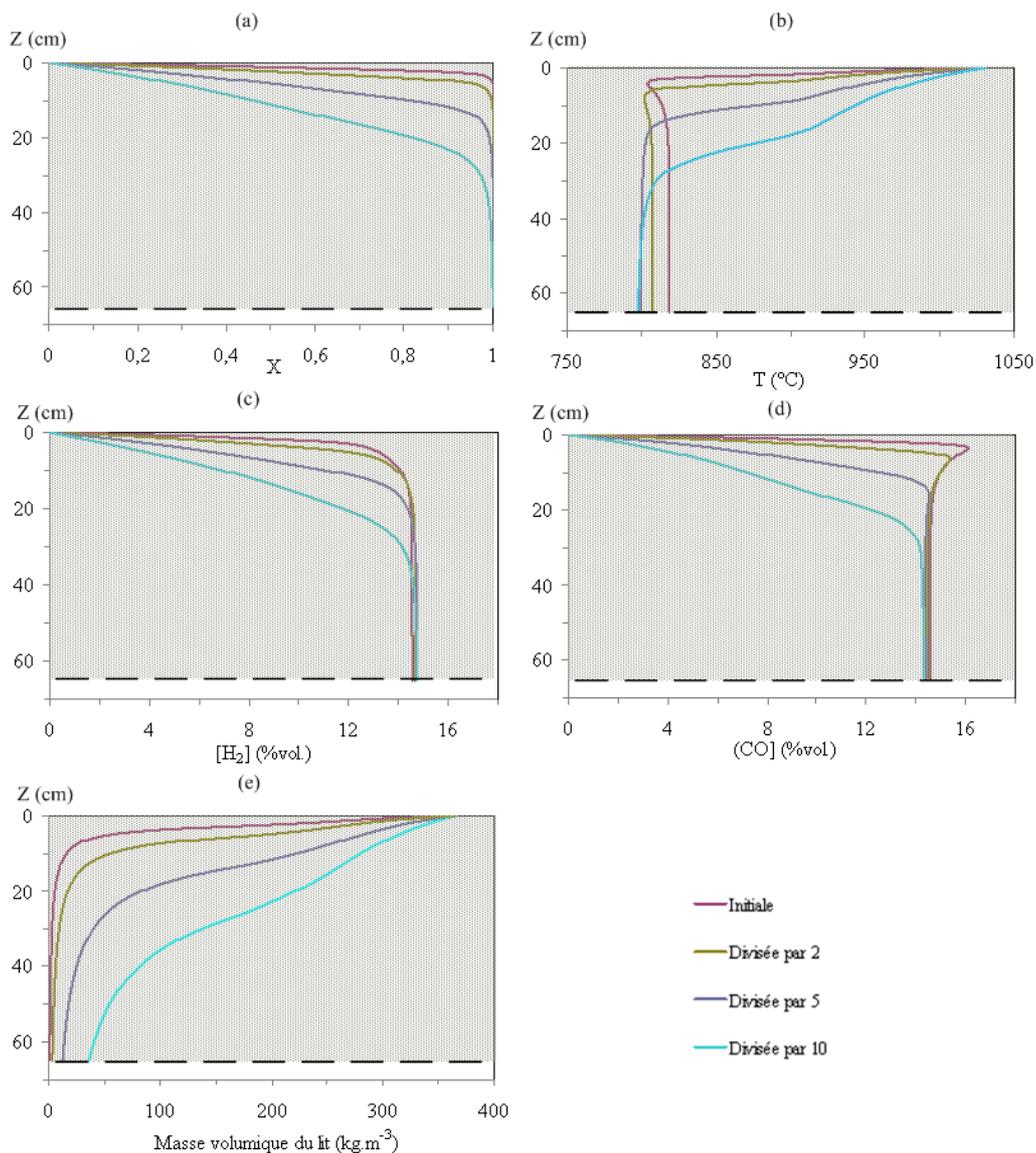


Figure V-9 : Impact de la cinétique apparente sur les profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e)

III.3. SENSIBILITE AUX PARAMETRES DE TRANSFERTS

En ce qui concerne les paramètres qui contrôlent la diffusion et la conduction, nous avons fait varier la diffusivité effective et la conductivité effective du lit. Les résultats, non présentés dans ce chapitre, montrent que le modèle n'est pas sensible à ces grandeurs. Nous pouvons en déduire que les phénomènes advectifs contrôlent les transferts de matière et de chaleur au sein du lit de particules.

Par ailleurs, nous avons vérifié que des variations de la porosité interparticulaire, du diamètre des particules et de la tortuosité n'entraînaient pas de changements observables dans le comportement du lit. Ces paramètres influencent surtout les pressions.

IV. CALIBRATION ET VALIDATION EXPERIMENTALE

Dans cette partie, nous confrontons les résultats du modèle aux résultats expérimentaux présentés dans le *Chap. III*. L'objectif est de valider le modèle pour les conditions opératoires des expériences présentées dans le Tableau V-4, soit pour :

- deux températures d'attaque, 1030 et 970°C ;
- deux concentrations en vapeur d'eau dans le gaz réactif, 28% et 13%vol.
- deux types de charbon, issus de granulés (CG) et de plaquettes forestières (CPF).

L'Exp. 1 est prise comme référence ; pour les autres expériences, les valeurs modifiées sont repérées en gras.

Tableau V-4 : Conditions opératoires des expériences à l'échelle du lit

	T (°C)	P _{H2O} (%vol.)	P _{CO2} (%vol.)	P _{O2} (%vol.)	V _{gaz} (Nm.s ⁻¹)	Charbon	Densité du lit (kg.m ⁻³)	Vitesse du solide (m.s ⁻¹)
Exp. 1 (réf)	1030	28	8,2	2,7	0,136	CG	365,3	4.10 ⁻⁵
Exp. 2	970	28	8,2	2,7	0,136	CG	365,3	4.10 ⁻⁵
Exp. 3	1030	12,7	9,5	2,9	0,111	CG	365,3	4.10 ⁻⁵
Exp. 4	1030	28	8,2	2,7	0,136	CPF	125,1	11,7.10⁻⁵

Dans un premier temps, la calibration du modèle est réalisée par confrontation des résultats expérimentaux et numériques dans les conditions opératoires de référence (Exp. 1). Nous verrons que cette calibration conduira à apporter quelques modifications du modèle. Dans un second temps, la validation du modèle "corrigé" est réalisée par confrontation des résultats expérimentaux et numériques pour les autres expériences (Exp. 1, 2, 3 et 4).

IV.1. CALIBRATION DU MODELE

La calibration du modèle a été réalisée, dans les conditions opératoires de référence (Exp. 1), en se basant uniquement sur les profils de conversion et de température.

Sur la Figure V-10, nous proposons de comparer les résultats de l'expérience de référence (points en rouge) et ceux du "modèle initial" (en bleu ciel), tel qu'il est présenté dans le §II.

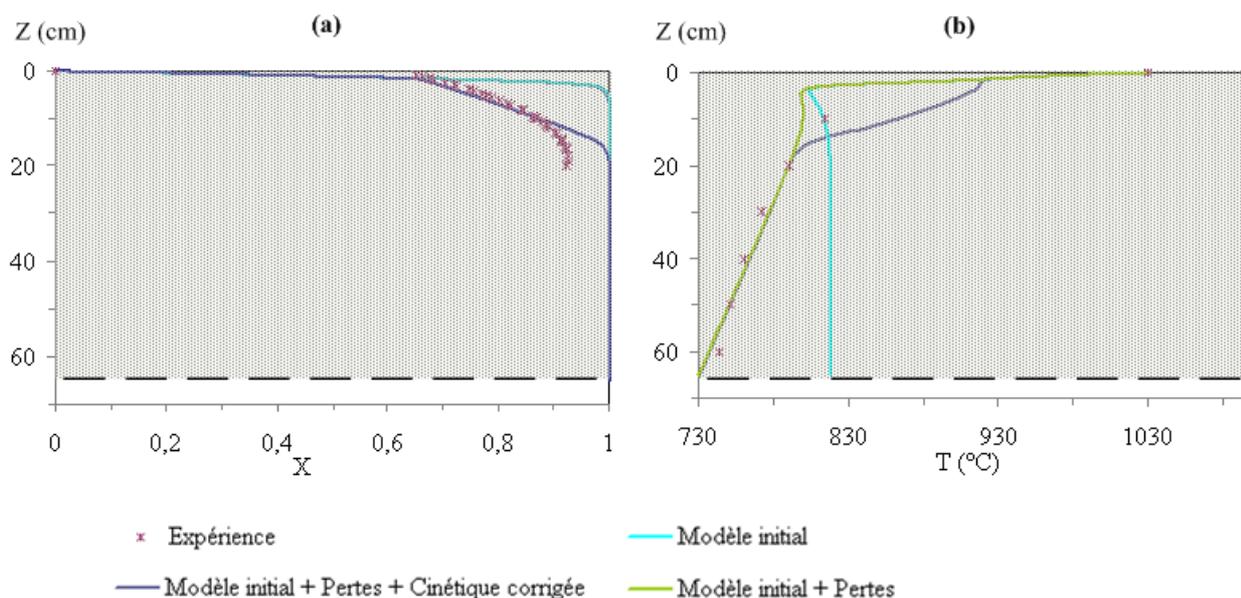


Figure V-10 : Profils de conversion (a) et de température (b) obtenus par l'expérience de référence et calculée par différentes versions du modèle

Au regard de la Figure V-10 - a, le modèle prédit une conversion plus avancée et plus rapide que l'expérience. En effet, deux différences importantes sont observées :

- le taux de conversion final est de 92,5% pour l'expérience et 100% pour le modèle ;
- la longueur de la zone de conversion est de 18 cm pour l'expérience et 6 cm pour le modèle.

Cependant, la hauteur à laquelle le taux de conversion atteint 66% est correctement prédite par le modèle : elle est de 1,5 cm dans les deux cas.

A 66%, le profil expérimental de conversion présente une cassure suivie d'un net ralentissement. Au regard de l'étude de sensibilité réalisée sur la cinétique apparente (§III.2), nous pensons que cette cassure peut s'expliquer par une chute de la cinétique apparente des particules. Les phénomènes responsables de cette chute de la cinétique apparente seront discutés dans la suite de ce paragraphe.

Sur le graphique b, les deux profils de température (rouge et bleu ciel) montrent plusieurs différences.

Concernant le profil de température modélisé, on distingue trois zones :

- entre 0 et 6 cm, une chute de la température de 1030 à 800°C ;
- entre 6 et 25 cm, une légère augmentation, de 15°C environ. En effet, la somme des enthalpies des réactions est supérieure à 0, signifiant que de l'énergie est produite dans cette zone. Cette production est essentiellement causée par la réaction WGS ;
- au-delà de 25 cm, une température constante, égale à 820°C.

Sur le profil expérimental, on distingue deux zones. Tout d'abord la température chute de 1030 à 814°C entre 0 et 10cm. Puis, la température diminue de manière linéaire jusqu'à 60cm pour atteindre 744°C.

La confrontation expérience/modèle initial n'est donc pas satisfaisante. Nous pensons que le modèle, à ce niveau, néglige des phénomènes importants. Nous proposons par conséquent d'y apporter des améliorations.

➤ **La première amélioration** consiste à intégrer les pertes thermiques dans le modèle afin de mieux prédire la baisse de température dans le lit. Dans le *Chap. III*, les pertes totales du lit ont été estimées à 0,77kW (*Figure III-12*) ce qui représente environ 10% de l'énergie entrante (*Figure III-14*). Dans le modèle, nous supposons à présent qu'elles agissent de manière uniforme sur toute la section du lit. Ainsi, le terme source de chaleur (*Eq. Chap V-30*) intervenant dans l'équation de conservation de la chaleur a été modifié et s'écrit :

$$Q_{\text{tot}} = Q_{\text{boud}} + Q_{\text{vapo}} + Q_{\text{comb}} + Q_{\text{WGS}} + Q_{\text{pertes}} \quad (\text{Eq. Chap V-41})$$

où :

Q_{pertes} est égale à 37,7kW.m⁻³ et exprime la quantité de chaleur évacuée par les déperditions thermiques.

Sur la Figure V-10, nous comparons l'expérience de référence (points en rouge) et le "modèle initial + Pertes" (en vert). Nous remarquons que l'intégration des pertes thermiques n'influence pas l'évolution de la conversion : les profils du "modèle initial" (en bleu ciel) et du "modèle initial + Pertes" (en vert) se superposent. Cependant, sur le graphique b, nous remarquons que l'évolution de la température calculée par le "modèle initial + Pertes" :

- est identique à l'évolution de la température calculée par le "modèle initial" entre 0 et 5 cm ;
- reproduit correctement le profil expérimental au delà de 20 cm.

La prise en compte des pertes thermiques est donc importante pour la description du lit. Cette amélioration est donc retenue.

➤ **La seconde amélioration** vise à reproduire la cassure expérimentale observée à 65% de conversion (graphique a) et à se rapprocher de la longueur de la zone de conversion expérimentale (16cm). Elle consiste à ralentir la cinétique apparente des réactions hétérogènes au-delà de 62% de conversion. En effet, nous pensons que certains phénomènes sont mis en jeu à l'échelle du lit alors qu'ils n'interviennent pas à l'échelle de la particule. Ils peuvent ralentir la cinétique apparente. Nous pensons plus précisément :

- au réarrangement des particules, qui augmente avec la conversion (*cf. Chap. III*), et qui est favorisé par la fracturation des particules et l'écoulement du lit. Nous pensons qu'il provoque une diminution

de la surface d'échange entre les particules et le gaz environnant, et qu'il ralentit donc les transferts entre ces deux phases ;

- l'accumulation de cendres à la surface des particules qui ralentit les transferts externes. Celles-ci sont ablatés lors des expériences sur des particules isolées, mais pas aussi efficacement qu'au sein du lit ;
- l'inhibition des réactions endothermiques par la présence de CO et H₂ dans le gaz réactif.

Ces phénomènes n'étant pas pris en compte dans les fonctions "cinétique apparente", l'ajustement de la cinétique apparente nous semble donc réaliste.

Ainsi, au delà de 66% de conversion, nous avons ralenti les trois cinétiques apparentes en les multipliant par 0,07. Cette valeur a été ajustée de manière à caler la longueur de la zone de conversion prédite par le modèle à celle mesurée expérimentalement. Afin d'éviter les problèmes de convergence, cette chute de la cinétique apparente a du être linéarisée entre 61 et 66% de conversion. Ainsi, les trois fonctions "cinétique apparente" ont été multipliées par la même fonction $g(X)$ présentée sur la Figure V-11.

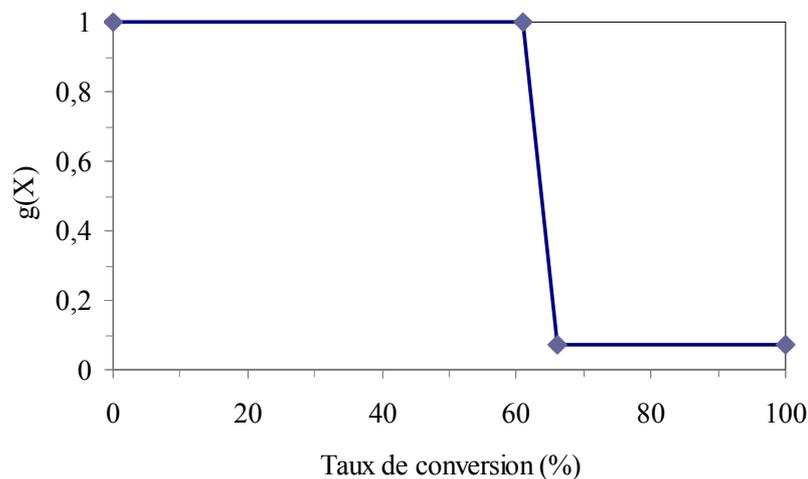


Figure V-11 : Evolution de $g(X)$ avec le taux de conversion

Sur la Figure V-10, nous pouvons comparer les profils prédits par le "modèle initial + Pertes + Cinétique corrigée" (en bleu foncé) à ceux obtenus expérimentalement (en rouge). Sur le graphique a, la conversion calculée le long du lit reproduit bien celle mesurée. Cependant, la conversion finale est de 92,5% pour l'expérience et de 100% pour le modèle corrigé. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nous considérons une température des particules de charbon égale à 1030°C en entrée du lit (hypothèse d'équilibre thermique local) alors que celles-ci sont à une température inférieure : dans le *Chap III*, nous l'avions estimée à 524°C. Dès lors, l'énergie sensible apportée par le débit de charbon à la zone de gazéification est surestimée dans le modèle. De plus, une partie de l'énergie sensible apportée par le débit gazeux est utilisée pour chauffer les particules au détriment des réactions endothermiques. Ce point constitue une amélioration importante à apporter au modèle. Sous l'hypothèse de l'équilibre thermique local, elle consiste à déterminer la température moyenne des deux phases en entrée du lit. Cette amélioration n'a pas pu être réalisée dans le temps limité de cette thèse.

IV.2. VALIDATION DU MODELE

Nous proposons ici de confronter les profils des grandeurs d'intérêt – taux de conversion, température, $[H_2]$, $[CO]$ et densité - déterminés par le modèle “calibré” à ceux déterminés expérimentalement (*Chap. III*).

IV.2.1. Comparaison avec l'expérience de référence

Sur la Figure V-12, nous comparons les résultats du modèle à ceux de l'expérience de référence (Exp. 1, Tableau V-4). En ce qui concerne la conversion (a) et la température (b), nous avons vu au paragraphe précédent que les adaptations apportées au modèle lui permettaient de reproduire assez correctement les profils expérimentaux. L'évolution de la concentration en H_2 (c) est tout à fait comparable entre les résultats du modèle et de l'expérience : l'écart moyen est inférieur à 3%. En ce qui concerne la concentration de CO (d), elle est surestimée d'environ 20% par le modèle mais reste en bon accord avec les résultats expérimentaux. Sur les graphiques c et d, la diminution de $[CO]$ et l'augmentation de $[H_2]$ à partir de 18cm pour le modèle s'explique par la réaction WGS qui consomme du CO et de l' H_2O pour produire du H_2 et du CO_2 . La densité du lit (e) est sous-estimée par le modèle d'environ 15% entre 0 et 13 cm. Cet écart reste cependant acceptable. La densité finale prédite par le modèle (4 kg.m^{-3} à 25 cm) est largement inférieure à celle de l'expérience (168 kg.m^{-3} à 18 cm). Ceci s'explique par une différence de tassement du lit et du taux de conversion final : il atteint 100% pour le modèle et seulement 92,5% pour l'expérience.

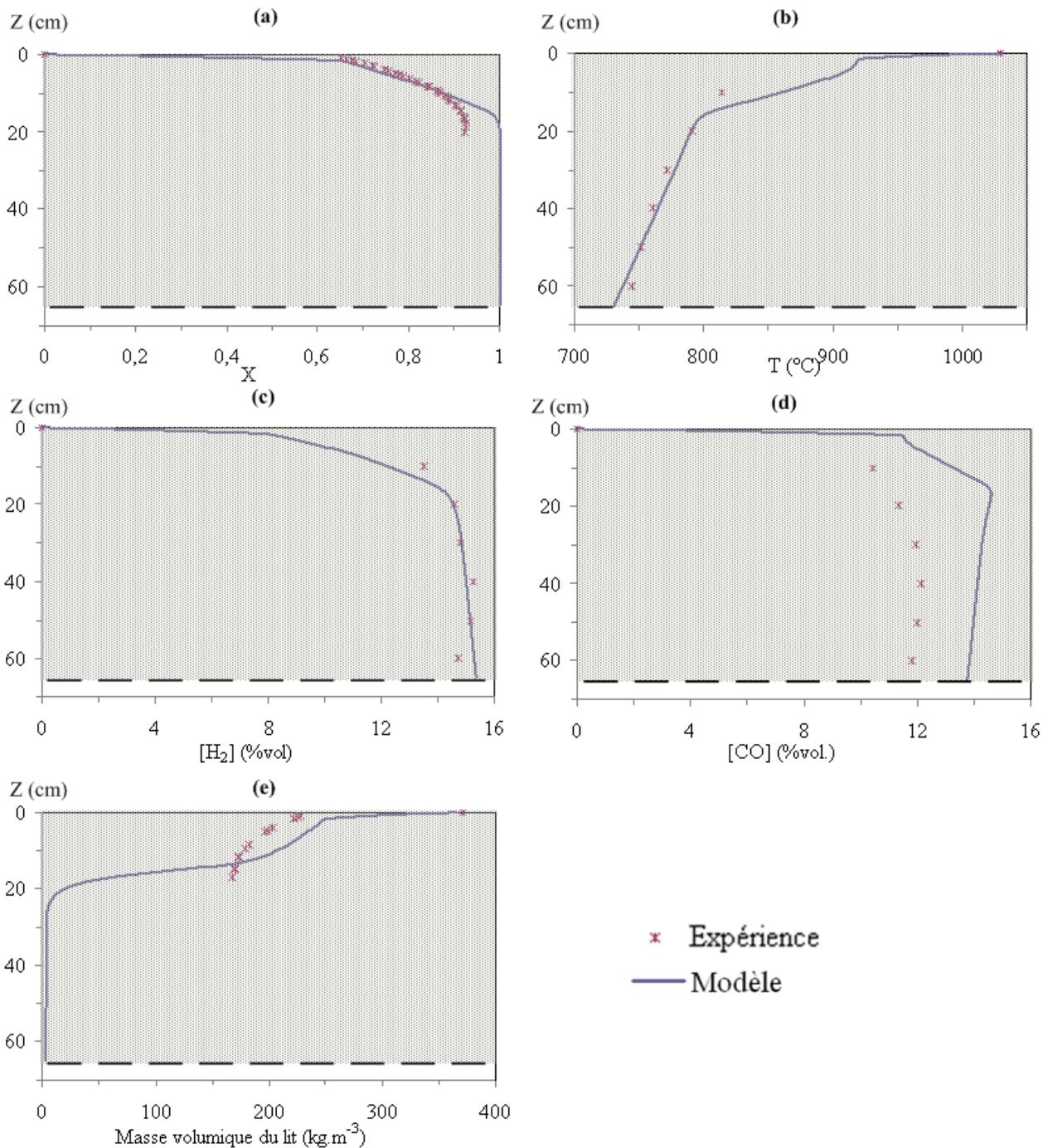


Figure V-12 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c), CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience de référence.

IV.2.2. Comparaison avec l'expérience à 970°C

Sur la Figure V-13, nous comparons les résultats du modèle à ceux de l'expérience à 970°C (Exp. 2, Tableau V-4). Nous remarquons que le modèle reproduit de manière très satisfaisante les profils établis expérimentalement. Les quelques différences sont discutées dans les lignes suivantes. En ce qui concerne la concentration en CO (d), elle est toujours surestimée par le modèle, d'environ 15%, mais cet écart reste acceptable. A 60 cm, elle est par exemple de 11,5 %vol. pour le modèle et de 10,5%vol. pour l'expérience. La masse volumique du lit (e) est surestimée d'environ 25% par le modèle. A 25 cm, elle est de 165 $kg.m^{-3}$

pour l'expérience et de 204 kg.m^{-3} pour le modèle. Cet écart peut s'expliquer par les incertitudes expérimentales liées au prélèvement du lit, et renforcé par le fait que cette expérience n'a été réalisée qu'une seule fois.

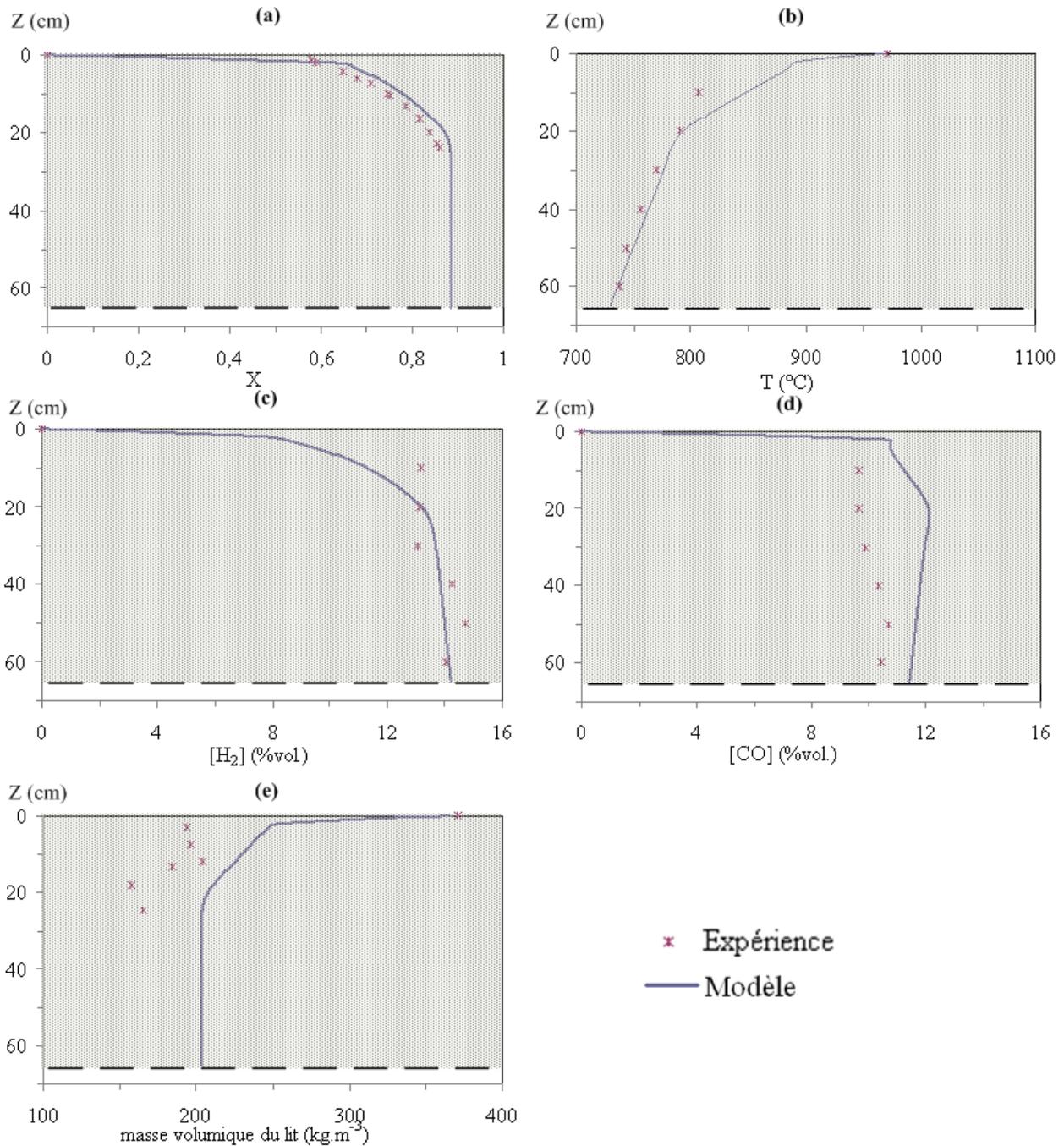


Figure V-13 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience à 970°C.

IV.2.3. Comparaison avec l'expérience à 13%vol. de vapeur d'eau

Sur la Figure V-14, nous comparons les résultats du modèle aux résultats de l'expérience à 13%vol. de vapeur d'eau (Exp. 3, Tableau V-4). De prime abord, on remarque que le modèle reproduit correctement les profils expérimentaux. Les quelques différences sont discutées dans la suite. Concernant le taux de conversion (a), il est surestimé d'environ 10% par le modèle. Par exemple, la conversion finale est de 66% pour l'expérience et de 74% pour le modèle. Par ailleurs, la longueur de la zone de conversion est de 28 cm dans les deux cas. La température (b) est légèrement sous-estimée par le modèle. A 10 cm, l'écart de température est de 6°C entre le modèle et l'expérience. Ensuite, cette différence augmente le long du lit : une différence de 60°C est observée à 60cm. Ceci peut s'expliquer par une surestimation des pertes thermiques dans le modèle par rapport à celles de l'expérience à 13%vol. de vapeur d'eau. Comme pour les autres cas, la concentration en CO (d) est surestimée d'environ 20% par le modèle. Cet écart peut s'expliquer par la différence du taux de conversion observé sur le graphique a. Concernant la masse volumique du lit (e), le modèle prédit correctement la densité du lit jusqu'à 20cm. Au delà, la densité mesurée est environ 65% plus petite que celle calculée par le modèle. Cet écart important peut également s'expliquer par les incertitudes expérimentales, renforcées par le fait que l'expérience est été réalisée une seule fois.

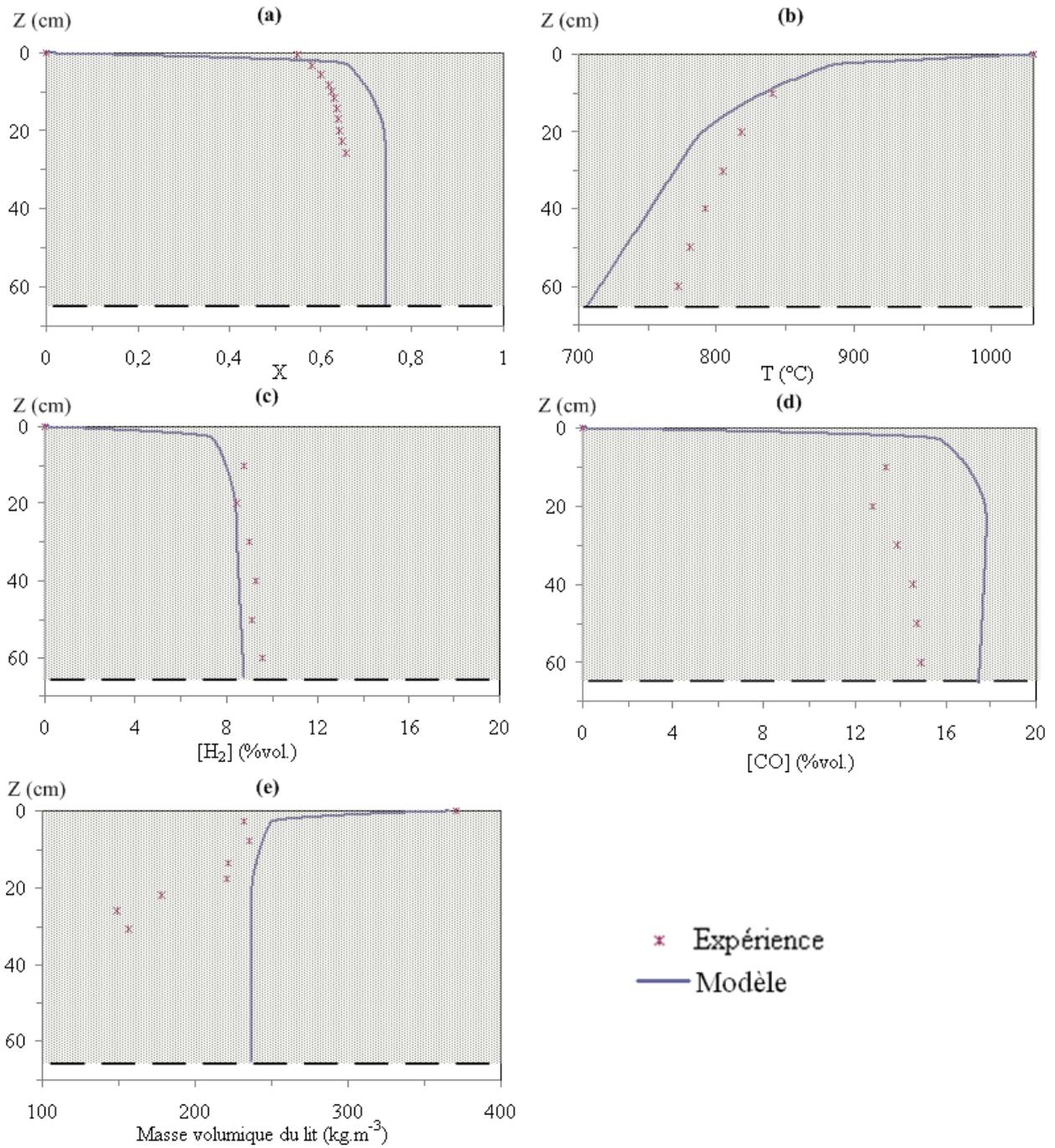


Figure V-14 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience à 13%vol. de vapeur d'eau.

IV.2.4. Comparaison avec l'expérience menée sur les CPF (Charbon de Plaquettes Forestières)

Sur la Figure V-15, nous comparons les résultats du modèle et de l'expérience pour les charbons de plaquettes forestières (CPF) (Exp. 4 - Tableau V-4). On remarque que le modèle reproduit de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux. Les profils de [CO] (c) révèlent une fois de plus une surestimation de [CO] dans le cas du modèle. Ceci peut s'expliquer par la présence de matières volatiles (5%mass.) dans le charbon d'alimentation utilisé pour les expériences. De plus, la longueur de la zone de conversion est plus courte dans le cas du modèle : elle est de 38 cm au lieu de 55cm pour l'expérience.

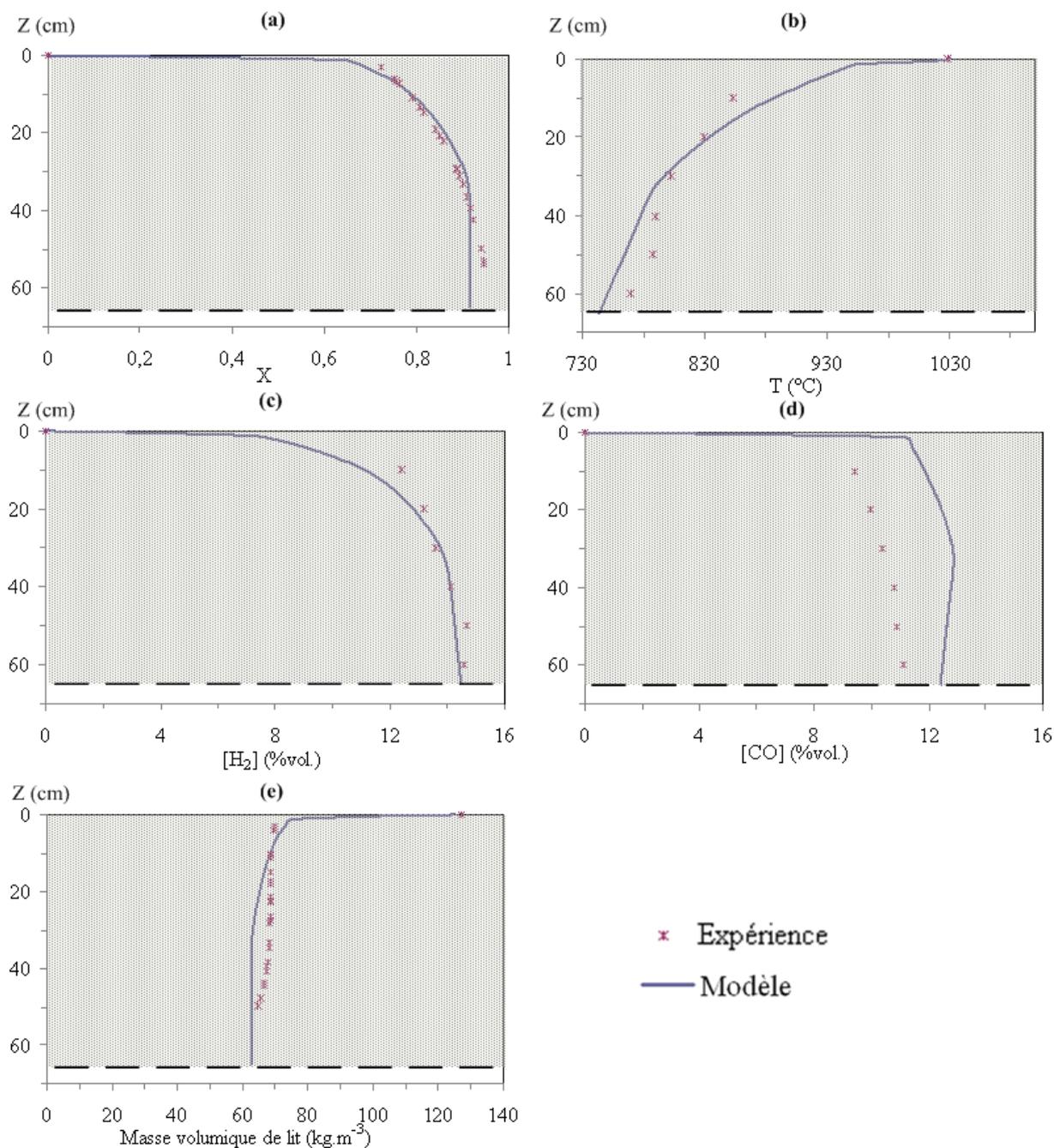


Figure V-15 : Comparaison des profils de conversion (a), de température (b), de concentration en H_2 (c) et CO (d) et de densité du lit (e) entre les résultats du modèle et de l'expérience menée avec les CPF.

V. EXPLOITATION DU MODELE

L'exploitation du modèle vise deux objectifs :

- d'une part, apporter des informations nouvelles non accessibles par l'étude expérimentale, comme par exemple la localisation des zones réactionnelles dans lesquelles se déroulent les réactions :
- d'autre part, étudier les moyens d'amélioration du réacteur en optimisant les paramètres opératoires qui influencent son fonctionnement.

V.1. LOCALISATION DES ZONES REACTIONNELLES

Nous proposons ici de localiser les différentes zones réactionnelles dans la zone de conversion du charbon. Cette étude est réalisée dans les conditions opératoires de référence (Exp. 1 Tableau V-4). Par rapport à l'expérience, le modèle apporte des informations nouvelles sur le comportement thermochimique du lit. En effet, la faible résolution spatiale accessible lors des expériences limite l'interprétation. Par exemple, les premiers points expérimentaux étaient obtenus à 2 cm de la surface du lit pour le solide (densité et vitesse) et à 10 cm pour le gaz (concentration et température).

Sur la Figure V-16, nous présentons l'évolution des vitesses de chacune des quatre réactions mises en jeu, en $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$: la vapogazéification (en violet), la réaction de Boudouard (en rouge), la combustion (en violet) et la WGS (en bleu ciel). Un zoom a été réalisé sur la partie haute du lit entre 0 et 20 cm.

En entrée du lit, la vapogazéification est la réaction la plus rapide. En effet, les vitesses des réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion sont d'environ 48, 15 et 10 $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ respectivement.

Entre 0 et 20 cm, nous distinguons trois zones :

- entre 0 et 1,3 cm, une chute de la vitesse dans un rapport de 9 pour les réactions de vapogazéification et de Boudouard et dans un rapport de 6,4 pour la réaction de combustion. Cette diminution est associée à la baisse de la température et des concentrations en réactif dans cette zone (Figure V-12) ;
- Aux environs de 1,3 - 1,6 cm, les vitesses des trois réactions hétérogènes diminuent fortement. Ceci s'explique par la limitation que nous avons imposée aux cinétiques apparentes pour reproduire la cassure sur les courbes de conversion (§IV.1) : elles sont divisées par 14,3. C'est donc sur cette zone du lit qu'impacte le ralentissement des cinétiques apparentes des particules au-delà de 63% de conversion ;
- Entre 1,6 et 20 cm, la vitesse des réactions diminue lentement à cause des faibles niveaux de températures et de concentrations en réactifs dans cette zone. Les vitesses des réactions de vapogazéification, de Boudouard et de combustion sont inférieures à $10^{-3} \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ et donc négligeables à partir de 14, de 17 et de 19 cm respectivement.

Concernant la réaction WGS, la vitesse augmente progressivement entre 0 et 1,6 cm pour atteindre sa valeur maximale de 2,9 $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Cette accélération de la vitesse est en accord avec l'augmentation des [CO] et [H₂] dans cette zone (Figure V-12). Ensuite, la vitesse de réaction diminue jusqu'à 20 cm pour atteindre la

valeur de $0,5 \text{ mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$. La vitesse de cette réaction reste aux alentours de cette valeur jusqu'à 65cm signifiant que l'équilibre thermodynamique de la réaction n'est pas tout à fait atteint en sortie du lit.

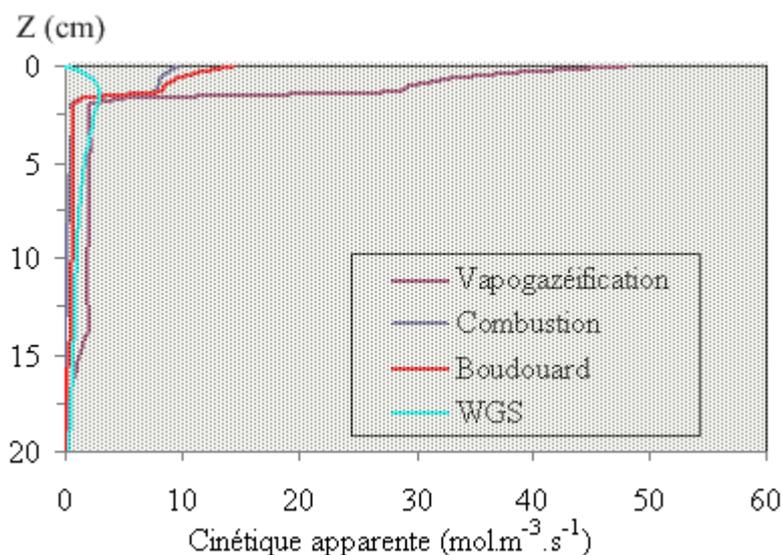


Figure V-16 : Evolution des vitesses des réactions de vapogazéification, Boudouard, combustion et WGS le long de la zone de conversion

V.2. OPTIMISATION DU FONCTIONNEMENT DU REACTEUR

Dans cette partie, nous proposons d'utiliser le modèle afin d'optimiser le fonctionnement du réacteur et – plus généralement - de celui de la zone de gazéification d'un réacteur industriel.

V.2.1. Température optimale de conversion

Ici, nous souhaitons déterminer la température optimale du gaz d'attaque nécessaire à la conversion totale du charbon de granulés et de plaquettes forestières. Cette étude a été réalisée à partir des conditions opératoires de l'expérience de référence (CG) et de celle menée avec les CPF (Exp 1 et 4 respectivement - Tableau V-4). Dans le Tableau V-5, les conditions opératoires sont exprimées en débit surfacique pour s'affranchir de la taille du réacteur.

Tableau V-5 : Débits molaires surfaciques des gaz et du charbon

	Q_C [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]	Q_{H_2O} [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]	Q_{CO_2} [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]	Q_{O_2} [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]	Q_{N_2} [$\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$]
Exp. 1	1,22	1,72	0,50	0,17	3,75
Exp. 4	1,22	1,72	0,50	0,17	3,75

Dans le paragraphe validation expérimentale (§IV.2), nous avons vu que le taux de conversion final prédit par le modèle était de 100% pour le charbon de granulés (CG) et de 92% pour le charbon de plaquettes forestières (CPF). Dans ces deux cas, la température d'attaque était de 1030°C . Ces taux de conversion révèlent que pour atteindre une conversion complète, cette température d'attaque est:

- éventuellement trop élevée pour les CG ;
- trop faible pour les CPF.

Une série de simulations nous a permis de déterminer la température minimale pour une conversion complète de chacun des charbons. Ainsi dans les conditions opératoires de notre réacteur expérimental, la température d'attaque nécessaire pour atteindre une conversion totale est de :

- 1022°C pour le CG
- 1056°C pour le CPF

Dans un réacteur industriel, les pertes thermiques sont plus faibles que celles sur notre réacteur expérimental, estimées à 10%. Ainsi, pour se rapprocher des conditions thermiques des réacteurs industriels nous avons réduit les pertes thermiques à 5 % de l'énergie entrante dans le modèle. Les températures d'entrée minimales ainsi obtenues sont :

- 1014°C pour le CG ;
- 1030°C pour le CPF.

Ainsi, l'impact des pertes thermiques est plus important dans le cas du lit CPF. En effet, en divisant les pertes thermiques par deux, la température d'entrée pour les CPF est plus faible de 26°C au lieu de 9°C pour les CG. Ceci s'explique du fait que la longueur de la zone de conversion est plus grande dans le cas des CPF : elle est de 38 cm contre 18 cm pour les CG.

Par la suite, nous conserverons une configuration "industrielle", à savoir : des pertes thermiques de 5% et une température d'attaque de 1014°C pour les CG.

V.2.2. Enrichissement du gaz de synthèse en H₂ et CO

Dans les procédés étagés, l'air injecté dans la zone d'oxydation permet la combustion des gaz de pyrolyse et contribue à la réduction de la quantité de goudrons en sortie. Cependant, une alimentation d'air excessive se traduit par :

- Une réduction du pouvoir calorifique du gaz, à cause de sa dilution par l'azote injecté ;
- Une baisse du rendement de conversion du carbone en gaz combustible, à cause de l'oxydation du charbon par l'oxygène résiduel de l'étape d'oxydation.

Ainsi, nous proposons d'étudier le comportement de la zone de gazéification du charbon en l'absence d'oxygène grâce au modèle.

Une simulation à 1014°C et en absence d'oxygène dans le gaz réactif a montré que le taux de conversion final était seulement de 48%. Cette chute de la conversion par rapport à l'expérience à 2,8% d'O₂ s'explique par l'absence d'oxygène qui permet de fournir de l'énergie, par combustion du charbon, aux réactions endothermiques de vapogazéification et de Boudouard.

Une solution consiste à augmenter l'énergie sensible du gaz réactif. L'enrichissement de ce gaz à la vapeur d'eau est une solution industrielle envisageable pour améliorer la conversion. Une simulation à 1014°C et 50%vol. de vapeur d'eau dans le gaz de synthèse montre que le taux de conversion atteint 70% de conversion du charbon en sortie du lit. Néanmoins, l'énergie sensible apportée par la vapeur d'eau ne permet pas de compenser l'absence d'énergie fournie par la combustion du charbon.

En augmentant la température du gaz d'attaque, nous avons pu estimer la quantité d'énergie à fournir à la zone de gazéification pour convertir la totalité du charbon. Une simulation a révélé, qu'en l'absence d'oxygène, le gaz réactif devait être porté à 1330°C. En d'autre terme, cette simulation montre qu'il est nécessaire d'apporter environ 750 kW.m² à la zone de gazéification pour obtenir une conversion complète du charbon. Cette valeur correspond au flux surfacique d'énergie sensible apporté par le gaz et le char à l'entrée du lit. Ce flux surfacique Q_{surf} a été calculé, à l'aide de l'outil COMSOL[®], par l'équation suivante :

$$Q_{\text{surf}} = \dot{m}_{\text{surf,char}} h_{\text{char}} + \sum_j \dot{m}_{\text{surf,j}} h_j \quad (\text{Eq. Chap V-42})$$

où :

$\dot{m}_{\text{surf,char}}$ et $\dot{m}_{\text{surf,j}}$ [kg.m⁻².s⁻¹] sont respectivement les débits molaires surfaciques du charbon et des espèces gazeuses j .

h_{char} et h_j [J.kg⁻¹] sont les enthalpies du char et des espèces gazeuses j . Ces dernières s'écrivent :

$$h_k(T) = h_k^0(T_0) + \int_{T_0}^T C_{p(k)}(T) \cdot dT \quad \forall k = \text{char}, j \quad (\text{Eq. Chap V-43})$$

où :

h_k^0 [J.kg⁻¹] est l'enthalpie de formation du composé k à la température T_0 . A noter que l'enthalpie standard de formation du char est supposée être celle du carbone : elle est donc égale à 0.

$C_{p(k)}(T)$ [J.kg⁻¹.K⁻¹] est la capacité calorifique à pression constante du composé k qui s'exprime selon une fonction polynomiale de la température présentée en Annexe C.

T [K] est la température : elle est égale à 1603K (1330°C).

La densité de flux thermique à l'entrée du lit reste aujourd'hui une inconnue dans les réacteurs industriels. Elle est très difficile à déterminer en raison de la mauvaise connaissance de la nature des matières volatiles émises lors de la pyrolyse, et de leur comportement en combustion (pouvoirs calorifique et comburivore, température de combustion). De plus, une partie du flux thermique surfacique est apportée par le rayonnement de la zone d'oxydation homogène, au-dessus de la surface du lit.

En résumé, une première valorisation du modèle a été présentée et a fait ressortir l'importance de l'oxygène dans l'atmosphère d'attaque du lit fixe, et plus généralement de l'apport thermique nécessaire à la zone de gazéification du char. Ainsi le modèle développé se révèle un outil intéressant pour optimiser le

comportement de la zone de gazéification, puisque l'influence de nombreux phénomènes qui se déroulent simultanément peut être observée de manière séparée.

Le principal frein aujourd'hui à la valorisation industrielle de ce modèle reste la très mauvaise connaissance des conditions opératoires en entrée du lit de charbon. En effet, elles dépendent des conditions :

- de pyrolyse, c'est-à-dire le débit de biomasse, la température, la densité de flux de chaleur et le temps de séjour. Celles-ci jouent sur le débit et la composition des gaz de pyrolyse et du charbon ;
- d'oxydation, c'est-à-dire la nature et le débit du gaz oxydant, le débit des gaz de pyrolyse et le temps de séjour. Celles-ci qui jouent sur la température, le débit et la composition du gaz d'attaque ainsi que sur l'énergie transmise la surface du lit par rayonnement.

VI. CONCLUSION

Un modèle 1D stationnaire a été développé pour étudier la gazéification d'un lit fixe continu de charbon. Ce modèle permet de décrire les phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit, à savoir les réactions chimiques, les transferts de matière et de chaleur, ainsi que l'écoulement du gaz et du solide. Il adopte l'hypothèse d'équilibre thermique local des phases gazeuse et solide.

Le tassement du lit de particules a été pris en compte à l'aide d'une "fonction tassement", qui dépend de la conversion du charbon, et que nous avons déterminée expérimentalement. Cette fonction permet d'intégrer de manière globale l'ensemble des phénomènes physicochimiques et mécaniques responsables du tassement, tels que la réduction de la taille des particules due à la consommation de carbone, la fracturation et le réarrangement des particules.

La cinétique apparente des réactions hétérogènes est calculée par les fonctions "cinétique apparente", établies sur la base d'expériences numériques (*Chap. 4*), qui prennent en compte les phénomènes mis en jeu à l'échelle de la particule.

La calibration du modèle a été réalisée, dans les conditions opératoires de référence, en confrontant les profils de conversion et de température expérimentaux et numériques. Elle a conduit à deux améliorations du modèle. L'intégration des pertes thermiques aux parois du réacteur a permis de reproduire le profil de température obtenu expérimentalement. Un ralentissement de la cinétique apparente des particules à partir de 60% de conversion a été imposé. Il vise à prendre en compte l'influence de phénomènes complexes intervenant à l'échelle du lit et non pris en compte dans les fonctions "cinétique apparente" d'une particule isolée. Il s'agit notamment des interactions entre les particules, de l'accumulation de cendres à la surface des particules et de la présence d'inhibiteurs tels que CO et H₂ dans les gaz.

Les résultats du modèle ont été comparés aux résultats expérimentaux pour :

- deux températures, 970 et 1030°C ;

- deux concentrations en vapeur d'eau, 13 et 28%.vol ;
- deux types de charbon, le charbon de plaquette forestière (CPF) et le charbon de granulés (CG).

Les résultats de cette confrontation sont très satisfaisants.

Le modèle apporte des résultats nouveaux, non accessibles expérimentalement, en particulier sur la contribution des réactions hétérogènes dans les premiers centimètres du lit. La vapogazéification est la réaction la plus rapide dans les conditions opératoires de référence : à l'entrée du lit, elle est 3 et 5 fois plus rapide que la réaction de Boudouard et de combustion respectivement.

L'exploitation du modèle à des fins d'optimisation d'un réacteur industriel a été présentée et discutée. La température d'attaque optimale pour atteindre une conversion totale est de 1014°C pour les CG et 1030°C pour les CPF, dans nos conditions opératoires.

Par ailleurs, nous avons montré l'importance de la combustion sur la conversion de la biomasse en gaz de synthèse, et nous avons pu estimer l'apport thermique total nécessaire à l'accomplissement des réactions endothermiques : 750 kW.m⁻².

En résumé, le modèle développé s'avère être un outil pertinent de prédiction des profils de grandeurs physiques au sein du réacteur.

La prise en compte du tassement, comme fonction de la conversion, permet de prédire de manière satisfaisante l'évolution de la densité du lit jusqu'à 95% de sa conversion. Au-delà, l'approche empirique n'est plus adaptée en raison de la difficulté expérimentale à mesurer précisément le taux de conversion. Cependant, le modèle requiert - pour décrire la gazéification du lit – l'introduction de la fonction $f(X)$ qui doit être déterminée expérimentalement.

L'expression des termes sources à partir des cinétiques apparentes des réactions hétérogènes déterminées sur des particules isolées est valable jusqu'à 60 % de conversion. Au-delà, certains phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit entraînent un ralentissement net de ces cinétiques. Leur prise en compte d'un point de vue théorique reste très complexe.

Dans l'objectif d'optimisation d'un réacteur industriel, nous avons vu que les réponses du modèle aux paramètres opératoires et à la nature de la ressource est tout à fait satisfaisante pour apporter des réponses concrètes aux constructeurs.

Néanmoins, pour aller plus loin dans l'attente industrielle, trois améliorations nous paraissent essentielles :

- la prise en compte de l'évolution de la perméabilité du lit afin de pouvoir prédire la perte de charge ;
- l'intégration des pertes thermiques aux parois, au niveau des CL 3 et 4 afin de mettre en évidence la présence de gradient des grandeurs physiques sur la section du réacteur ;
- une meilleure connaissance des conditions opératoires de gazéification du char dans un réacteur industriel.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

L'intérêt de la gazéification pour la valorisation énergétique de la biomasse lignocellulosique n'est plus à démontrer. Les rendements énergétiques et les différentes formes d'énergies produites – gaz, électricité, chaleur, biocarburants – en font potentiellement une voie d'avenir très intéressante. Parmi les technologies existantes, celles à lit fixe étagé sont adaptées à la production d'énergie – chaleur et/ou électricité – de petites puissances et présentent l'avantage majeur de produire un gaz propre, peu chargé en goudrons, ce qui facilite sa valorisation en aval.

Cependant, le manque de souplesse vis-à-vis de certaines caractéristiques (granulométrie, densité) de biomasses d'intérêts telles que la balle de riz ou la paille de blé, et la conversion incomplète de la biomasse en gaz de synthèse freinent le développement de ces procédés sur le marché de l'énergie. Ainsi, l'enjeu industriel des travaux menés est l'optimisation de cette technologie en vue d'améliorer ses performances et sa fiabilité. Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié spécifiquement la zone de gazéification du char, une étape clef du procédé.

Afin de répondre à cet enjeu, deux études expérimentale et numérique ont été menées à l'échelle du lit fixe continu. En parallèle, à l'échelle de la particule isolée, une méthodologie a été développée pour accéder aux cinétiques apparentes des réactions hétérogènes mises en jeu.

A l'échelle du lit, les objectifs de l'étude expérimentale étaient de décrire le comportement thermochimique et mécanique de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon ainsi que de déterminer l'impact des conditions opératoires et de la granulation du combustible entrant. L'étude numérique visait à compléter la description expérimentale et à développer un outil d'étude et d'optimisation de cette étape du procédé. A l'échelle de la particule, l'étude expérimentale et numérique avaient pour objectif de déterminer les fonctions "cinétique apparente" de conversion d'une particule isolée dans le but ici de les intégrer dans le modèle du lit.

L'étude expérimentale à l'échelle du lit fixe continu a été réalisée à l'aide du réacteur CFiB (Continuous Fixed Bed) qui reproduit finement la zone de gazéification du charbon. L'instrumentation du réacteur et les méthodes de diagnostic de la gazéification ont été considérablement améliorées par le développement d'une technique de prélèvement du lit en plusieurs tranches. Ainsi, des mesures de profils de taux de cendres du char, de densité du lit et de vitesse des particules au sein du lit viennent compléter des mesures de température et de concentration des espèces gazeuses. Nous avons montré que le profil de conversion du char pouvait être établi selon trois méthodes différentes et indépendantes.

Les cartographies de grandeurs physiques obtenues au sein du lit, grâce à cet outil expérimental, constituent une base de données expérimentales originale vis-à-vis de la littérature et extrêmement précieuse pour la compréhension de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon et pour la validation de modèles théoriques.

En ce qui concerne la contribution de chaque réaction, nous avons montré que, dans les conditions de référence (1030°C, 28%vol. H₂O, 8,2%vol. CO₂, 2,7%vol. O₂), la vapogazéification et la réaction de Boudouard participent respectivement à 69% et à 17% de la conversion du carbone. La réaction Water Gas Shift (WGS) est responsable de la production de 22% de l'hydrogène total.

L'impact de la concentration en vapeur d'eau sur la contribution des réactions est significatif, et notamment sur le poids de la réaction WGS. Le passage de 28 à 13,2%vol. de vapeur d'eau montre même une inversion du sens de cette réaction (production de CO et H₂O).

Deux zones différentes ont été mises en évidence dans le lit quelles que soient les conditions opératoires. Dans une première zone, très réactive, et d'environ 5 cm d'épaisseur, toutes les grandeurs mesurées évoluent rapidement : le taux de conversion atteint 70%, et 90% de la totalité du H₂ et CO sont produits. La vitesse des particules et la densité du lit diminuent de 57 et 55% respectivement. Ensuite, dans une deuxième zone plus large, les grandeurs mesurées évoluent lentement.

Concernant la granulation, elle n'a pas d'impact sur la composition finale du gaz de synthèse – H₂ ~15%vol., CO ~11%vol. - ni sur la conversion finale du carbone, 95%. Elle permet cependant de réduire par trois la taille de la zone de conversion : le taux de conversion final est atteint à 53cm pour les charbons de plaquettes forestières au lieu de 18cm pour les charbons de granulés.

Une baisse de la température du gaz réactif de 1030 à 970°C entraîne une sensible baisse de la conversion finale du charbon : 85% contre 95%. Une réduction de la concentration en H₂O de 28% à 13%vol. induit une chute significative de la conversion finale à 65% et de la concentration d'H₂ à 9,5%vol.

Concernant le tassement du lit, qui se traduit par une diminution de la vitesse des particules avec la conversion, nous avons montré que :

- pour les Charbons de Plaquettes Forestières (CPF), dont la densité est faible, le tassement du lit est d'origine mécanique. Il est dû à la fragilité des particules de charbon qui augmente avec la conversion ;
- pour les Charbons de Granulés (CG), dont la densité est élevée, le tassement est attribué à la réduction de la taille des particules, conséquence d'un régime de conversion proche de celui de surface.

L'étude à l'échelle particule s'est orientée vers le développement de trois fonctions permettant d'exprimer la cinétique apparente de conversion d'une particule de charbon de bois de type plaquette, sous H₂O, CO₂, ou O₂ séparément. Leur développement s'appuie sur une méthode originale qui fait intervenir un modèle de particule qui intègre la complexité des phénomènes mis en jeu, et un plan d'expériences numériques. Ces fonctions dépendent des conditions opératoires – température et pression partielle du réactif - et des propriétés de la particule de charbon : porosité, épaisseur et réactivité.

Ces fonctions ont ensuite été validées pour un nouveau charbon très différent issu de granulés de bois (CG). Elles ont été utilisées pour déterminer les termes sources du modèle numérique à l'échelle du lit.

L'étude numérique de la gazéification d'un lit fixe continu de charbon a été réalisée à l'aide d'un modèle 1D stationnaire. Ce modèle s'appuie sur l'hypothèse de l'équilibre thermique local et permet de décrire les phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit, à savoir les réactions chimiques, les transferts de matière et de chaleur, ainsi que l'écoulement du gaz et du solide. La prise en compte du tassement et la détermination du terme source sont les deux originalités de ce modèle.

Le tassement résulte d'un ensemble de phénomènes physico-chimiques et mécaniques complexes. Sa prise en compte dans le modèle s'est faite par l'intermédiaire d'une "fonction tassement" déterminée expérimentalement avec la conversion comme paramètre d'entrée. Cette approche permet de prédire de manière satisfaisante l'évolution de la densité jusqu'à 95% de conversion. Au-delà, l'approche empirique n'est plus adaptée en raison de la difficulté expérimentale à mesurer précisément le taux de conversion.

L'expression des termes sources à partir des cinétiques apparentes des réactions hétérogènes est valable jusqu'à 60 % de conversion. Au-delà, de nouveaux phénomènes mis en jeu à l'échelle du lit entraînent un ralentissement net de ces cinétiques. Leur prise en compte d'un point de vue théorique reste très complexe.

La confrontation des résultats de simulation aux résultats expérimentaux a permis de valider le modèle pour deux températures 970 et 1030°C, deux concentrations en vapeur d'eau 13 et 28%.vol. et deux types de charbon issus de plaquettes forestières (CPF) et de granulés (CG).

Dans l'objectif d'optimisation d'un réacteur industriel, les études expérimentale et numérique présentées apportent déjà des premières réponses concrètes. Concernant l'ouverture de la gazéification étagée à de nouvelles biomasses d'intérêts telles que la paille de blé ou la balle de riz, ces travaux montrent que la granulation constitue une solution pertinente d'un point de vue technique au regard du bon comportement thermochimique et mécanique des charbons de granulés de bois lors de leur gazéification en lit fixe.

Néanmoins, pour aller plus loin dans l'attente industrielle d'optimisation de cette zone du procédé, la prédiction de la perte de charge du lit reste une priorité. Dans ce but, les futurs travaux devront viser une meilleure description de la perméabilité du lit fixe continu de charbon.

Enfin, la prise en compte des autres étapes du procédé – pyrolyse de la biomasse et oxydation/craquage des matières volatiles – et de leur influence sur l'étape de gazéification du char constituent une suite logique de ces travaux pour l'optimisation de la technologie étagée.

NOMENCLATURE

NOMENCLATURE

A	Facteur pré-exponentiel	s^{-1}
C_j	Concentration de l'espèce j	$mol.m^{-3}$
C	Compaction	-
$C_{cendres}^{char}$	Taux de cendres du charbon initial	%
$C_{cendres}^{ech}$	Taux de cendres du charbon échantillonné dans le lit	%
C_f	Proportion de site actif sur la surface totale de la particule	-
Contr	Contribution	%
C_p	Capacité calorifique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
D	Diffusivité massique	$m^2.s^{-1}$
d_p	Diamètre de la particule	M
$\frac{dm_t}{dt}$	Cinétique apparente	$kg.s^{-1}$
$\frac{dX_t}{dt}$	Cinétique apparente	s^{-1}
E_a	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
Exp	Expérience	
$f(X)$	Fonction tassement	-
g	Accélération de pesanteur	$m.s^{-2}$
J_j	Densité de flux diffusif de matière pour l'espèce j	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
L	Longueur	m
h	Enthalpie de formation	$J.kg^{-1}$
h	Coefficient d'échange convectif	$W.m^{-2}.K^{-1}$
K	Perméabilité du lit	m^2
L_v	Chaleur latente de vaporisation	$J.kg^{-1}$
M	Masse molaire	$kg.mol^{-1}$
m	Masse	kg
\dot{m}	Débit	$kg.s^{-1}$
Nu	Nombre de Nusselt	-
P	Pression	Pa
Pe_{mass}	Nombre de Peclet masse	-
Pe_{th}	Nombre de Peclet thermique	-
Pr	Nombre de Prandtl	-
Q_{cond}	Densité de flux de chaleur conductif	$W.m^{-2}$

Q_H^{surf}	Densité de flux de chaleur surfacique	$W.m^{-2}$
Q_j^{surf}	Densité de flux de matière convectif	$mol.m^{-2}.s^{-1}$
\dot{Q}_{pertes}	Pertes thermiques	W
R	Réactivité apparente	s^{-1}
Re_p	Reynolds particulaire	-
Re	Nombre de Reynolds	-
Sh	Nombre de Schmidt	-
S_r	Surface réactive	$m^2.kg^{-1}$
S_{spe}	la surface spécifique des particules	$m^2.kg^{-1}$
St	Terme source de consommation ou de production de matière	$mol.m^{-3}.s^{-1}$
St_{mass}	Nombre de Stanton massique	-
St_{th}	Nombre de Stanton thermique	-
T	Température	K
U	Vitesse	$m.s^{-1}$
$V_{\omega,}$	Volume intraparticulaire	m^3
V_{β}	Volume interparticulaire	m^3
V_p	Volume des particules	m^3
V_{η}	Volume du lit	m^3
X	Taux de conversion	-

Lettres Grecques

α_j	Coefficient d'échange convectif de matière	$m.s^{-1}$
ΔH^{298}	Enthalpie de réaction à 298K	$kJ.mol^{-1}$
ΔP	Pertes de charge	Pa
ε	Emissivité du char	-
$\varepsilon_{\omega/p}$	Porosité des particules	-
$\varepsilon_{\omega/\eta}$	Porosité intraparticulaire du lit	-
$\varepsilon_{\beta/\eta}$	Porosité interparticulaire du lit	-
ε_{η}	Porosité totale du lit	-
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-2}.K^{-1}$
ρ_p	Masse volumique des particules	$kg.m^{-3}$
$\rho_{\sigma,}$	Masse volumique de la phase solide	$kg.m^{-3}$
ρ_{η}	Masse volumique du milieu poreux	$kg.m^{-3}$

μ	Viscosité dynamique	Pa.s
σ	Constante de Stefan-Boltzmann	$W.m^{-2}.K^{-4}$
τ	Tortuosité	-

Exposant

g	Gaz
n	Ordre de la réaction
T_0	Température de référence
x	Titre molaire
*	Effectif

Indice

app	Apparente
atm	Atmosphérique
boud	Réaction de Boudouard
C	Carbone
calc	Calculé
comb	Combustion
e	Entrée
ech	Echantillon
eff	Effectif
i	Réaction i
int	Intrinsèque
j	Espèce gazeuse j
k	Composant k (char, espèce gazeuse j, résidus)
meth	Méthanation
p	Particule
paral	Parallèle
r	Rayonnement
ref	Référence
reform	Reformage du méthane
res	Résidus
t	Temps
s	Sortie

se	Sans écoulement
Surf	Surface
tot	Total
vapo	Vapogazéification
X	Taux de conversion
β	Phase gaz inter-particulaire
η	Milieu poreux
σ	Phase solide
ω	Phase gaz intra-particulaire
∞	Environnement ambiant
0	Au temps 0

Abréviation

ACV	Analyse de Cycle de Vie
AIE	Agence Internationale de l'Energie
D	Domaine
EEHV	Ester Ethylique d'Huile Végétale
EnR	Énergie Renouvelable
EMHV	Ester Méthylique d'Huile Végétale
ETBE	Ethyl-Tertio-Butyl-Ether
CFiB	Continuous Fixed Bed
CG	Charbon de Granulés
CL	Condition Limite
CPF	Charbon de Plaquettes Forestières
GES	Gaz à Effet de Serre
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
MAG	Moteur à Gaz
MCI	Moteur à Combustion Interne
MV	Matières Volatiles
PAC	Pile à Combustible
PCI	Pouvoir Calorifique inférieur
PEC	Paquet Énergie Climat
TAG	Turbine à Gaz
TTCR	Taillis à Très Courtes Rotations
WGS	Water-Gas-Shift

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- [1] IEA, *World Energy Outlook*. 2008.
- [2] IEA, *Key World Energy Statistics*. 2010.
- [3] IEA, *World Energy Outlook*. 2010.
- [4] Pachauri, R.K., et Reisinger, A., *Climate Change 2007: Synthesis Report*. 2007, An Assessment of the Intergovernmental Panel on Climate Change.
- [5] Berndes, G., Hoogwijk, M., et van den Broek, R., *The contribution of biomass in the future global energy supply: a review of 17 studies*. Biomass and Bioenergy, 2003. **25**(1): p. 1-28.
- [6] Piketty, M.-G., Wichert, M., Fallot, A., et Aimola, L., *Assessing land availability to produce biomass for energy: The case of Brazilian charcoal for steel making*. Biomass and Bioenergy, 2009. **33**(2): p. 180-190.
- [7] Gnansounou, E., et Dauriat, A., lasen.epfl.ch/webdav/site/lasen/shared/bioethanol.pdf, (dernière visite le 2008).
- [8] Milne, T.A., Evans, R.J., et Abatzoglou, N., *Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion*. 1998, National Renewable Energy Laboratory.
- [9] Bellerini, D., *Les biocarburants: Etat des lieux, perspectives et enjeux du développement*, ed. TECHNIP. 2006.
- [10] Erlich, C., Björnbohm, E., Bolado, D., Giner, M., et Fransson, T.H., *Pyrolysis and gasification of pellets from sugar cane bagasse and wood*. Fuel, 2006. **85**(10-11): p. 1535-1540.
- [11] Van de steene, L., Tagutchou, J.P., Mermoud, F., Martin, E., et Salvador, S., *A new experimental Continuous Fixed Bed Reactor to characterise wood char gasification*. Fuel, 2010. **89**(11): p. 3320-3329.
- [12] Bryden, K.M., et Hagge, M.J., *Modeling the combined impact of moisture and char shrinkage on the pyrolysis of a biomass particle**. Fuel, 2003. **82**(13): p. 1633-1644.
- [13] Gronli, M.G., Varhegyi, G., et Di Blasi, C., *Thermogravimetric Analysis and Devolatilization Kinetics of Wood*. Ind. Eng. Chem. Res., 2002. **41**(17): p. 4201-4208.
- [14] Lilledahl, T., et Sjöström, K., *Modelling of char-gas reaction kinetics*. Fuel, 1997. **76**(1): p. 29-37.
- [15] Bhatia, S.K., et Vartak, B.J., *Reaction of microporous solids: The discrete random pore model*. Carbon, 1996. **34**(11): p. 1383-1391.
- [16] Bayarsaikhan, B., Sonoyama, N., Hosokai, S., Shimada, T., Hayashi, J.-i., Li, C.-Z., et Chiba, T., *Inhibition of steam gasification of char by volatiles in a fluidized bed under continuous feeding of a brown coal*. Fuel, 2006. **85**(3): p. 340-349.
- [17] Di Blasi, C., Buonanno, F., et Branca, C., *Reactivities of some biomass chars in air*. Carbon, 1999. **37**(8): p. 1227-1238.
- [18] Gobel, B., Henriksen, U., Jensen, T.K., Qvale, B., et Houbak, N., *The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control*. Bioresource Technology, 2007. **98**(10): p. 2043-2052.
- [19] Radovic, L.R., Walker, P.L.J., et Jenkins, R.G., *Importance of carbon active sites in the gasification of coal chars*. Fuel, 1983. **62**: p. 849-856.
- [20] Van de steene, L., Tagutchou, J.P., Escudero Sanz, F.J., et Salvador, S., *Gasification of woodchip particles: Experimental and numerical study of char-H₂O, char-CO₂, and char-O₂ reactions*. Chemical Engineering Science, 2011. **66**(20): p. 4499-4509.
- [21] Von Fredersdorff, C.G., et Elliott, M.A., *Coal gasification*. Chem. Coal Util., Suppl. Vol.; Vol/Issue: 1963, 1963: p. Pages: 892-1022.
- [22] Walker, P.L.J., Rusinko, F.J., et Austin, L.G., *Gas reactions of carbon*, in *Advances in Catalysis*. 1959: New York and London. p. 133-221.
- [23] Kopsel, R., et Zabawski, H., *Catalytic effects of ash components in low rank coal gasification : 1. Gasification with carbon dioxide*. Fuel, 1990. **69**(3): p. 275-281.
- [24] Ollero, P., Serrera, A., Arjona, R., et Alcantarilla, S., *The CO₂ gasification kinetics of olive residue*. Biomass & Bioenergy, 2003. **24**(2): p. 151-161.

- [25] Gomez-Barea, A., Ollero, P., et Villanueva, A., *Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 2. Theoretical Predictions*. Energy Fuels, 2006. **20**(5): p. 2211-2222.
- [26] Klose, W., et Wolki, M., *On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam*. Fuel, 2005. **84**(7-8): p. 885-892.
- [27] Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F., et Zahraa, O., *Cinétique et Catalyse*. Lavoisier, Edition TEC & DOC (Techniques et Documentations) ed. 1996, Paris, Londres, New York: Lavoisier, Edition TEC & DOC (Techniques et Documentations).
- [28] Wicke, E. *Contributions to the combustion mechanism of carbon*. in *Fifth Symposium (International) on Combustion, 1955*, p.245-252. 1955.
- [29] Van de Steene, L., *Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : Application à un charbon*. 1999, Institut National Polytechnique de Toulouse: Albi.
- [30] Stanmore, B.R., *Modeling the combustion behavior of petroleum coke*. Combustion and Flame, 1991. **83**(3-4): p. 221-227.
- [31] Stanmore, B.R., et Visona, S.P., *The contribution to char burnout from gasification by H₂O and CO₂ during pulverized-coal flame combustion*. Combustion & Flame, 1998.
- [32] Zeng, D., *Effects of Pressure on coal pyrolysis at high heating rates and char combustion*, in *Department of Chemical Engineering*. 2005, Brigham Young University - Hawaii: Hawaii (USA). p. 244.
- [33] Gomez-Barea, A., Ollero, P., et Arjona, R., *Reaction-diffusion model of TGA gasification experiments for estimating diffusional effects*. Fuel, 2005. **84**(12-13): p. 1695-1704.
- [34] Gomez-Barea, A., Ollero, P., et Fernandez-Baco, C., *Diffusional Effects in CO₂ Gasification Experiments with Single Biomass Char Particles. 1. Experimental Investigation*. Energy Fuels, 2006. **20**(5): p. 2202-2210.
- [35] Hemati, M., et Laguerie, C., *Détermination de la cinétique de vapogazéification de charbon de bois en thermobalance*. Entropie, 1988. **142**: p. 29-40.
- [36] Barrio, M., Gobel, B., Risnes, H., Henriksen, U., Hustad, J.E., et Sorensen, L.H., *Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics*, in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. 2001, Blackwell: London. p. 32-46.
- [37] Mermoud, F., Golfier, F., Salvador, S., Van de Steene, L., et Dirion, J.L., *Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle*. Combustion & Flame, 2006. **145**(1-2): p. 59-79.
- [38] Tagutchou, J.P., *Gazéification du charbon de plaquettes forestières: particule isolée et lit fixe continu*. 2008, Université de Perpignan.
- [39] Muhlen, H.J., Van Heek, K.H., et Juntgen, H., *Kinetic studies of steam gasification of char in the presence of H₂, CO₂ and CO*. Fuel, 1985. **64**: p. 944-949.
- [40] Dasappa, S., Paul, P.J., Mukunda, H.S., et Shrinivasa, U. *Wood-char gasification : experiments and analysis on single particles and packed beds*. in *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*. 1998.
- [41] Nandi, S.P., et Onischak, M., *Gasification of chars obtained from maple and jack pine woods*, in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, et L.K. Mudge, Editors. 1985, Elsevier: New York. p. 567-587.
- [42] Wang, Y., et Kinoshita, C.M., *Kinetic model of biomass gasification*. Solar Energy, 1993. **51**(1): p. 19-25.
- [43] Fushimi, C., Araki, K., Yamaguchi, Y., et Tsutsumi, A., *Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. Reactivity of char*. Industrial Engineering Chemistry Research, 2003. **42**(17): p. 3922-3928.
- [44] Wang, F.Y., et Bhatia, S.K., *A generalised dynamic model for char particle gasification with structure evolution and peripheral fragmentation*. Chemical Engineering Science, 2001. **56**(12): p. 3683-3697.
- [45] Roberts, D.G., Harris, D.J., et Wall, T.F., *On the effects of high pressure and heating rate during coal pyrolysis on char gasification reactivity*. Energy & Fuels, 2003. **17**: p. 887-895.
- [46] Blanco Lopez, M.C., Martinez-Alonso, A., et Tascon, J.M.D., *N₂ and CO₂ adsorption on activated carbon fibres prepared from Nomex chars*. Carbon, 2000. **38**(8): p. 1177-1182.
- [47] Long, F.J., et Sykes, K.W., *The Mechanism of the Steam-Carbon Reaction*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences (1934-1990), 1948. **193**(1034): p. 377-399.

- [48] Radovic, L.R., *The mechanism of CO₂ chemisorption on zigzag carbon active sites: A computational chemistry study*. Carbon, 2005. **43**(5): p. 907-915.
- [49] Hemati, M., *Etude de la pyrolyse et de la gazeification de bois par thermogravimétrie et en lit fluidisé de catalyseur*. 1984, Institut National Polytechnique de Toulouse: Toulouse (France).
- [50] Struis, R.P.W.J., von Scala, C., Stucki, S., et Prins, R., *Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part I: Conversion and structural phenomena*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(17): p. 3581-3592.
- [51] Sorensen, L.H., Gjernes, E., Jessen, T., et Fjellerup, J., *Determination of reactivity parameters of model carbons, cokes and flame-chars*. Fuel, 1996. **75**(1): p. 31-38.
- [52] Bhatia, S.K., et Perlmutter, D.D., *A random pore model for fluid-solid reactions: I. Isothermal, kinetic control*. AIChE Journal, 1980. **26**(3): p. 379-386.
- [53] Struis, R.P.W.J., von Scala, C., Stucki, S., et Prins, R., *Gasification reactivity of charcoal with CO₂. Part II: Metal catalysis as a function of conversion*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**(17): p. 3593-3602.
- [54] Kovacik, G., Chambers, A., et Ozum, B., *CO₂ gasification kinetics of two Alberta coal chars*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1991. **69**: p. 811-815.
- [55] Molina, A., et Mondragon, F., *Reactivity of coal gasification with steam and CO₂*. Fuel, 1998. **77**(15): p. 1831-1839.
- [56] Dutta, S., Wen, C.Y., et Belt, R.J., *Reactivity of coal and char. 1. In carbon dioxide atmosphere*. Industrial and Engineering Chemistry, 1977. **16**(1): p. 20-30.
- [57] Johnson, J.L., *Kinetics of bituminous coal char gasification with gases containing steam and hydrogen*. Adv. Chem. Ser. ; Vol/Issue: 131, 1974: p. Pages: 145-78.
- [58] Paviet, F., Bals, O., et Antonini, G., *Kinetic Study of Various Chars Steam Gasification*. International Journal of Chemical Reactor Engineering, 2007. **05**(A80): p. 16 pages.
- [59] Paviet, F., Bals, O., et Antonini, G., *The effects of diffusional resistance on wood char gasification*. Process Safety and Environmental Protection, 2008. **86**(2): p. 131-140.
- [60] Liu, G.-S., et Niksa, S., *Coal conversion submodels for design applications at elevated pressures. Part II. Char gasification*. Progress in Energy and Combustion Science, 2004. **30**(6): p. 679-717.
- [61] Rensfelt, E., Blomkvist, G., Ekstrom, C., Engstrom, S., Espents, B.G., et Linnanki, L. *Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes*. in *Energy for Biomass and Waste, IGT Symposium*. 1978. Washington D.C.
- [62] Lussier, M.G., Zhang, Z., et Miller, D.J., *Characterizing rate inhibition in steam/hydrogen gasification via analysis of adsorbed hydrogen*. Carbon, 1998. **36**(9): p. 1361-1369.
- [63] Mermoud, F., *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau: de la particule isolée au lit fixe continu*. 2006, Institut Polytechnique de Toulouse: Toulouse (France).
- [64] Ollero, P., Serrera, A., Arjona, R., et Alcantarilla, S., *Diffusional effects in TGA gasification experiments for kinetic determination*. Fuel, 2002.
- [65] Tagtutchou, J.P., *Gazéification du charbon de plaquettes forestières: particule isolée et lit fixe continu*, in *Université de Perpignan*. 2008.
- [66] Gobel, B., Henriksen, U., Qvale, B., et Houbak, N., *Dynamic modelling of char gasification in a fixed-bed*, in *Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. 2001, Blackwell: London. p. 92-108.
- [67] Manocha, S., Chauhan, V., et Manocha, L., *Porosity development on activation of char from dry and wet babbool wood*. Carbon Science, 2002. **3**(3): p. 133-141.
- [68] Golfier, F., Van de steene, L., Salvador, S., Mermoud, F., Oltean, C., et Bues, M.A., *Impact of peripheral fragmentation on the steam gasification of an isolated wood charcoal particle in a diffusion-controlled regime*. Fuel, 2009. **88**(8): p. 1498-1503.
- [69] Moilanen, A., Saviharju, K., et Harju, T., *Steam gasification reactivities of various fuel chars*, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. 1993, Blackie Academic & Professional. p. 131-141.
- [70] Kumar, M., et Gupta, R.C., *Influence of carbonization conditions on the gasification of Acacia and Eucalyptus wood chars by carbon dioxide*. Fuel, 1994. **73**(12): p. 1922-1925.
- [71] Marquez-Montesinos, F., Cordero, T., Rodriguez-Mirasol, J., et Rodriguez, J.J., *CO₂ and steam gasification of a grapefruit skin char*. Fuel, 2002. **81**(4): p. 423-429.
- [72] Zhi-Hua, M., Cheng-Fang, Z., Zi-Bin, Z., et Er-Li, S., *A study on the intrinsic kinetics of steam gasification of Jincheng coal char*. Fuel Processing Technology, 1992. **31**: p. 69-76.

- [73] Di Blasi, C., *Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers*. Chemical Engineering Science, 1998. **55**(15): p. 2931-2944.
- [74] Umeki, K., Roh, S.-a., Min, T.-j., Namioka, T., et Yoshikawa, K., *A simple expression for the apparent reaction rate of large wood char gasification with steam*. Bioresource Technology, 2010. **101**(11): p. 4187-4192.
- [75] Babu, B.V., et Sheth, P.N., *Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor*. Energy Conversion and Management, 2006. **47**(15-16): p. 2602-2611.
- [76] Yamashita, T., Fujii, Y., Morozumi, Y., Aoki, H., et Miura, T., *Modeling of gasification and fragmentation behavior of char particles having complicated structures*. Combustion and Flame, 2006. **146**(1-2): p. 85-94.
- [77] Di Blasi, C., *Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars*. Progress in Energy and Combustion Science, 2009. **35**(2): p. 121-140.
- [78] Kilpinen, P., Kallio, S., Konttinen, J., et Barisic, V., *Char-nitrogen oxidation under fluidised bed combustion conditions: single particle studies*. Fuel, 2002. **81**(18): p. 2349-2362.
- [79] Slasli, A.M., *Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approche théorique et expérimentale*, in *Faculté des Sciences, Institut de Chimie*. 2002, Université de Neuchâtel: Neuchâtel, Suisse. p. 133.
- [80] Cetin, E., Moghtaderi, B., Gupta, R., et Wall, T.F., *Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars*. Fuel, 2004. **83**(16): p. 2139-2150.
- [81] Dasappa, S., Paul, P.J., Mukunda, H.S., et Shrinivasa, U., *The gasification of wood-char sphere in CO₂-N₂ mixtures : analysis and experiments*. Chemical Engineering Science, 1994. **49**(2): p. 223-232.
- [82] Moilanen, A., *Thermogravimetric characterisations of biomass and waste for gasification processes*. Technical editing Maini Manninen ed. VTT publications, ed. VTT Technical Research Center of Finland. Vol. 607. 2006, Espoo (Finland): VTT publications. 103p. + app. 97 p.
- [83] Moilanen, A., et Muhlen, H.J., *Characterization of gasification reactivity of peat char in pressurized conditions. Effect of product gas inhibition and inorganic material*. Fuel, 1996. **75**(11): p. 1279-1285.
- [84] Moilanen, A., et Saviharju, K., *Gasification reactivities of biomass fuels in pressurised conditions and product gas mixtures*, in *Development in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgewater, Editor. 1997, Blackie Academic & Professional. p. 828 - 837.
- [85] Henrich, E., Burkle, S., Meza-Renken, Z.I., et Rumpel, S., *Combustion and gasification kinetics of pyrolysis chars from waste and biomass*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 1999.
- [86] Senneca, O., *Kinetics of pyrolysis, combustion and gasification of three biomass fuels*. Fuel Processing Technology, 2007. **88**(1): p. 87-97.
- [87] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., et Ramiro, M.J., *Catalysed and uncatalysed steam gasification of eucalyptus char: influence of variables and kinetic study*. Fuel, 2001. **80**(14): p. 2025-2036.
- [88] Iniesta, E., Sanchez, F., Garcia, A.N., et Marcilla, A., *Yields and CO₂ reactivity of chars from almond shells obtained by a two heating step carbonisation process. Effect of different chemical pre-treatments and ash content*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **58-59**: p. 983-994.
- [89] Erlich, C., Öhman, M., Björnbom, E., et Fransson, T.H., *Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets*. Fuel, 2005. **84**(5): p. 569-575.
- [90] Ergun, S., *Kinetics of the reaction of carbon dioxide with carbon*. Journal of Physical Chemistry, 1956. **60**: p. 480-485.
- [91] Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., et Subramanian, P., *A review on gasification of biomass*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(1): p. 179-186.
- [92] Aarna, I., et Suuberg, E.M. *Changes in reactive surface area and porosity during char oxidation*. in *Twenty-Seventh Symposium (International) on Combustion*. 1998. Philadelphia.
- [93] Cetin, E., Gupta, R., et Moghtaderi, B., *Effect of pyrolysis pressure and heating rate on radiata pine char structure and apparent gasification reactivity*. Fuel, 2005. **84**(10): p. 1328-1334.
- [94] Mermoud, F., Salvador, S., Van de steene, L., et Golfier, F., *Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles*. Fuel, 2006. **85**(10-11): p. 1473-1482.
- [95] Kumar, M., Gupta, R.C., et Sharma, T., *Influence of carbonization temperature on the gasification of Acacia wood chars by carbon dioxide*. Fuel Processing Technology, 1992. **32**: p. 69-76.

- [96] Walker, P.L.J., *Char properties and gasification*, in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, et L.K. Mudge, Editors. 1985, Elsevier: New York. p. 485-509.
- [97] Badens, E., *Mécanique des fluides*. 2005.
- [98] Lv, P., Yuan, Z., Ma, L., Wu, C., Chen, Y., et Zhu, J., *Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier*. *Renewable Energy*, 2007. **32**(13): p. 2173-2185.
- [99] Di Blasi, C., Signorelli, G., et Portoricco, G., *Countercurrent fixed-bed gasification of biomass at laboratory scale*. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 1999. **38**: p. 2571-2581.
- [100] Gobel, B., Bentzen, J.D., Hindsgaul, C., Henriksen, U., Ahrenfeldt, J., Houbak, N., et Qvale, B. *High performance gasification with the two-stage gasifier*. in *Proceedings of the 12th European conference and technology exhibition on biomass for energy, industry and climate protection*. 2002. Amsterdam, 2002.
- [101] Krishnuadu, T., Madhusudhan, B., Reddy, S.N., Sastry, V.S.R., Rao, K.S., et Vaidyeswaran, R., *Studies in a moving bed pressure gasifier: prediction of reaction zones and temperature profile*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989. **28**(4): p. 438-444.
- [102] Erlich, C., et Fransson, T.H., *Downdraft gasification of pellets made of wood, palm-oil residues respective bagasse: Experimental study*. *Applied Energy*, 2011. **88**(3): p. 899-908.
- [103] Yang, W., Ponzio, A., Lucas, C., et Blasiak, W., *Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air*. *Fuel Processing Technology*, 2006. **87**(3): p. 235-245.
- [104] Na, J.I., Park, S.J., Kim, Y.K., Lee, J.G., et Kim, J.H., *Characteristics of oxygen-blown gasification for combustible waste in a fixed-bed gasifier*. *Applied Energy*, 2003. **75**(3-4): p. 275-285.
- [105] Barrio, M., *Experimental investigation of small-scale gasification of woody biomass*, in *Faculty of Engineering Science and Technology, Department of Hydraulic and Environmental Engineering*. 2002, Norwegian University of Science and Technology (NTNU): Trondheim, Norway. p. 222 pages.
- [106] Di Blasi, C., *Modeling wood gasification in a countercurrent fixed-bed reactor*. *AIChE Journal*, 2004. **50**(9): p. 2306-2319.
- [107] Gordillo, G., Annamalai, K., et Carlin, N., *Adiabatic fixed-bed gasification of coal, dairy biomass, and feedlot biomass using an air-steam mixture as an oxidizing agent*. *Renewable Energy*, 2009. **34**(12): p. 2789-2797.
- [108] Gordillo, G., et Annamalai, K., *Adiabatic fixed bed gasification of dairy biomass with air and steam*. *Fuel*, 2010. **89**(2): p. 384-391.
- [109] Bhattacharya, A., Salam, L., Dudukovic, M.P., et Joseph, B., *Experimental and modeling studies in fixed-bed char gasification*. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 1986. **25**(4): p. 988-996.
- [110] Mousquez, P., *Modélisation du couplage réactions chimiques-transferts de chaleur/matière en vue du dimensionnement des réacteurs de pyrolyse*. 2001, Université de Perpignan: Albi.
- [111] Peters, B., *Measurements and application of a discrete particle model (DPM) to simulate combustion of a packed bed of individual fuel particles*. *Combustion and Flame*, 2002. **131**(1-2): p. 132-146.
- [112] Bruch, C., Peters, B., et Nussbaumer, T., *Modelling wood combustion under fixed bed conditions*. *Fuel*, 2003.
- [113] Gobel, B., Henriksen, U., Jensen, T.K., Qvale, B., et Houbak, N., *The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control*. *Bioresource Technology*, 2006. **98**(10): p. 2043-2052.
- [114] Giltrap, D.L., McKibbin, R., et Barnes, G.R.G., *A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier*. *Solar Energy*, 2003. **74**(1): p. 85-91.
- [115] Bryden, K.M., et Ragland, K.W., *Numerical modeling of a deep, fixed bed combustor*. *Fuel and Energy Abstracts*, 1996. **37**(3): p. 207.
- [116] Quintard, M., et Whitaker, S., *Local thermal equilibrium for transient heat conduction: theory and comparison with numerical experiments*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1995. **38**(15): p. 2779-2796.
- [117] Whitaker, S., *Local thermal equilibrium: An application to packed bed catalytic reactor design*. *Chemical Engineering Science*, 1986. **41**(8): p. 2029-2039.
- [118] Quintard, M., Kaviany, M., et Whitaker, S., *Two-medium treatment of heat transfer in porous media: numerical results for effective properties*. *Advances in Water Resources* *Advances in Heat Transfer in Porous Media*, 1997. **20**(2-3): p. 77-94.

- [119] Salvador, S., Quintard, M., et David, C., *Combustion of a substitution fuel made of cardboard and polyethylene : Influence of the mix characteristics-Modeling*. FIRE AND MATERIALS, 2008. **32**(7): p. 417-444.
- [120] Hermansson, S., et Thunman, H., *CFD modelling of bed shrinkage and channelling in fixed-bed combustion*. Combustion and Flame, 2011. **158**(5): p. 988-999.
- [121] Tinaut, F.V., Melgar, A., Pérez, J.F., et Horrillo, A., *Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study*. Fuel Processing Technology, 2008. **89**(11): p. 1076-1089.
- [122] Oliveira, A.A.M., et Kaviany, M., *Nonequilibrium in the transport of heat and reactants in combustion in porous media*. Progress in Energy and Combustion Science, 2001. **27**(5): p. 523-545.
- [123] Mandl, C., Obernberger, I., et Biedermann, F., *Modelling of an updraft fixed-bed gasifier operated with softwood pellets*. Fuel, 2010. **89**(12): p. 3795-3806.
- [124] Ragland, K.W., Aerts, D.J., et Baker, A.J., *Properties of wood for combustion analysis*. Bioresource Technology, 1991. **37**(2): p. 161-168.
- [125] Lu, H., Scott, J., Echols, K., Foster, P., Ripa, B., Farr, R., et Baxter, L.L. *Effects of Particle Shape and size on biomass & Black Liquor Reactivity*. in *Proceedings of Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*. 2004. Victoria BC, CANADA.
- [126] Cooper, J., et Hallett, W.L.H., *A numerical model for packed-bed combustion of char particles*. 2000. **55**(20).
- [127] Babu, B.V., et Chaurasia, A.S., *Pyrolysis of biomass: improved models for simultaneous kinetics and transport of heat, mass and momentum*. Energy Conversion and Management, 2004. **45**(9-10): p. 1297-1327.
- [128] Tavman, I.H., *Effective thermal conductivity of granular porous materials*. 1996. **23**(2).
- [129] Kantorovich, I.I., et Bar-Ziv, E., *Heat transfer within highly porous chars: a review*. Fuel, 1999. **78**(3): p. 279-299.
- [130] Van der Lans, R.P., Pedersen, L.T., Jensen, A., Glarborg, P., et Dam-Johansen, K., *Modelling and experiments of straw combustion in a grate furnace*. Biomass and Bioenergy, 2000. **19**(3): p. 199-208.
- [131] Fjellerup, J., Henriksen, U., Degn Jensen, A., Arendt Jensen, P., et Glarborg, P., *Heat transfer in a fixed bed of straw char*. Energy & fuels, 2003. **17**(5): p. 8.
- [132] Mermoud, F., Golfier, F., Van de steene, L., Salvador, S., et Girard, P. *Factors influencing wood char gasification at macro-particle scale*. in *2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. 2004. Rome, Italy.
- [133] Wheeler, A., *Fundamental Principle (Part 2)*, in *Catalysis, vol2 p.143*, Paul H. Emmett, Editor. 1955, Reinhold Publishing Corporation: New York. p. 473p.
- [134] Smith, J.M., ed. *Chemicals Engineering Kinetics*. 3rd Edition ed. Chemical Engineering Series, ed. Mc Grawhill. 1981.
- [135] Golfier, F., Mermoud, F., Salvador, S., Dirion, J.L., et Van de Steene, L. *Modeling of char gasification at particle scale: how to select the best assumptions in the scope of fixed bed modeling*. in *2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*. 2004. Rome, Italy.
- [136] Kreith, F., *Mechanical Engineering Handbook (CRC Netbase 1999)*. 1999: CRC Press LLC. 2466.
- [137] Lienhard-IV, J.H., et Lienhard-V, J.H., *A Heat Transfer Text-Book*, ed. Third Edition. 2000, Cambridge, Massachussets, U.S.A.: J. H. Lienhard V. 696.
- [138] Hirschfelder, J.O., Curtiss, C.F., et R.B., B., *Molecular theory of gases and liquids*. 1964, New York: John Wiley and Sons.
- [139] Kambiz, V., *Handbook of porous media*. Second Edition ed, ed. Taylor and Francis Group. 2005, Boca Raton, London, New York, Singapore: CRC Press, Taylor and Francis Group. 752 pages.
- [140] Hobbs, M.L., Radulovic, P.T., et Smoot, L.D., *Combustion and gasification of coals in fixed-beds*. Energy Combustion Science, 1993.
- [141] Yoon, H., Wei, J., et Denn, M.M., *A model for moving-bed coal gasification reactors*. AIChE Journal, 1978. **24**(5): p. 885-903.
- [142] Fassinou, W.F., Van de Steene, L., Toure, S., Volle, G., et Girard, P., *Pyrolysis of Pinus pinaster in a two-stage gasifier: Influence of processing parameters and thermal cracking of tar*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(1): p. 75-90.

- [143] Allen, T., *Particle size measurement, Volume 1, Powder sampling and particle size measurement*. 5th Edition ed. Powder technology series, ISSN 1567-8261, ed. 1997 Weinheim : Chapman & Hall. Vol. Vol.1. 1997, London: Chapman & Hall. XX-525p.
- [144] Harris, D.J., et Smith, I.W. *Intrinsic. Reactivity of Petroleum Coke and Brown Coal Char to Carbon Dioxide, Steam and Oxygen*. in *Proceedings of the Combustion Institute*. 1990.
- [145] Van den Aarsen, F.G., Beenackers, A.A.C.M., et Van Swaaij, W.P.M., *Wood pyrolysis and carbon dioxide char gasification kinetics in a fluidized bed*, in *Fundamentals of Thermochemical Biomass Conversion*, R.P. Overend, T.A. Milne, et L.K. Mudge, Editors. 1985, Elsevier: New York. p. 691-715.
- [146] Dasappa, S., et Paul, P.J., *Gasification of char particles in packed beds: analysis and results*. *International Journal of Energy Research*, 2001. **25**: p. 1053-1072.
- [147] Radulovic, P.T., Ghani, M.U., et Smoot, L.D., *An improved model for fixed bed coal combustion and gasification*. *Fuel*, 1995. **74**(4): p. 582-594.
- [148] Di Blasi, C., *Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers*. *Chemical Engineering Science*, 2000. **55**(15): p. 2931-2944.
- [149] Hobbs, M.L., Radulovic, P.T., et Smoot, L.D., *Modeling fixed-bed coal gasifiers*. *AIChE Journal*, 1992.
- [150] Couhert, C., *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés. Production de gaz de synthèse*, in *Ecole des Mines d'Albi, Centre RAPSODEE*. 2007, Ecole des Mines de Paris.
- [151] Commandré, J.M., *Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de cokes de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie*. 2002, Institut National Polytechnique de Toulouse: Albi.
- [152] Dupont, C., *Vapogazéification de la biomasse: Contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C*. 2006, Université Claude Bernard-Lyon 1: Lyon. p. 237.
- [153] Tagutchou, J.P., Van de Steene, L., Salvador, S., Golfier, F., Mermoud, F., et Moalic, J. *Fixed bed gasification of wood char: Thermal, chemical and mechanical characterisation*. in *Eurotherm Seminar N°81 (2007): Reactive Heat Transfer in Porous Media*. 2007. Ecole des Mines d'Albi (France): Ecole des Mines d'Albi.
- [154] Van de Steene, L., Salvador, S., et Charnay, G., *Controlling powdered fuel combustion at low temperature in a new entrained flow reactor*. *Combustion Science and Technology*, 2000. **159**(1): p. 255-279.
- [155] Vijeun, R., Gerun, L., Tazerout, M., Castelain, C., et Bellettre, J.r.m., *Dimensional modelling of wood pyrolysis using a nodal approach*. *Fuel*, 2008. **87**(15-16): p. 3292-3303.
- [156] Gururajan, V.S., Agarwai, P.K., et Agnew, J.B. *Mathematical modeling of fluidized bed coal gasifiers*. in *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*. 1992.
- [157] Ergun, S., *Fluid flow through packed columns*. *Chemical Engineering Progress*, 1952. **48**(2): p. 89-94.
- [158] Gerun, L., *Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification*, in *Ecole Doctorale Mécanique Thermique et Génie Civil*. 2007, Ecole Polytechnique de l'Université de Nantes: Nantes (France). p. 239.
- [159] Comiti, J., et Renaud, M., *A new model for determining mean structure parameters of fixed beds from pressure drop measurements: application to beds packed with parallelepipedal particles*. *Chemical Engineering Science*, 1989. **44**(7): p. 1539-1545.
- [160] Davis, T., <http://www.cise.ufl.edu/research/sparse/umfpack/>, (dernière visite le 9/12/2012).
- [161] Perry, R.H., et Green, D.W., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. 7th edition (June 1, 1997) ed. *Chemical Engineering Series*, ed. *Chemical Engineering Series*. 1997: McGraw-Hill Professional; 7th edition (June 1, 1997). 2640.
- [162] Le Neindre, B., *Conductivité thermique des liquides et des gaz*, *Techniques de l'Ingénieur*, Editor. 1996. p. 1-42.
- [163] Gupta, M., Yang, J., et Roy, C., *Specific heat and thermal conductivity of softwood bark and softwood char particles**. *Fuel*, 2003. **82**(8): p. 919-927.

ANNEXES

ANNEXES

Annexe A : Détermination d'un profil de vitesse instantanée de déplacement des particules dans le lit

Nous détaillons ici les trois étapes ayant permis de déterminer le profil de vitesse instantanée de déplacement des particules dans le lit, à savoir :

- la localisation des traceurs dans le lit ;
- la détermination de la fonction "position traceur"
- la détermination de la fonction "vitesse des particule"

1. Localisation des traceurs dans le lit

La localisation des traceurs dans le lit a permis d'obtenir une série de points expérimentaux de coordonnée (z,t) où z est la position du traceur dans le lit et t le temps de séjour associé. Dans le Tableau 1, nous présentons les coordonnées des points expérimentaux que nous avons obtenus pour l'expérience à 970°C.

Tableau 1 : Coordonnée des points expérimentaux pour l'expérience à 970°C

Position traceur	Temps de séjour
z (cm)	T (min)
26,41	305
22,93	245
19,71	185
16,36	125
10,32	65
5,9	35
4,4	19
1,86	5

2. Détermination de la fonction "position traceur" z(t)

A partir des points expérimentaux, une fonction est déterminée (sous Matlab[®]) par interpolation polynomiale d'ordre 4. Le calcul de cette fonction z(t) vise à minimiser les écarts entre les positions mesurées et calculées. Par ailleurs, deux contraintes doivent être imposées pour s'assurer que la vitesse (dz/dt) soit toujours décroissantes et positive.

Ainsi, les fonctions z(t) obtenues sont du type :

$$z(t) = a \cdot t^4 + b \cdot t^3 + c \cdot t^2 + d \cdot t + e \quad (\text{Eq. 1})$$

Pour l'expérience à 970°C, les valeurs des coefficients du polynôme est présentée dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Valeur des coefficients du polynôme $z(t)$

Coefficient	Valeur
a	2,53E-09
b	-7,38E-07
c	-2,61E-04
d	1,59E-01
e	1,12E+00

3. Détermination de la fonction vitesse $v(t)$

La fonction vitesse $v(t)$ est déterminée par dérivation de $z(t)$. Ainsi, $v(t)$ s'écrit :

$$v(t) = \frac{a}{4} \cdot t^3 + \frac{b}{3} \cdot t^2 + \frac{c}{2} \cdot t + d \quad (\text{Eq. 2})$$

Ainsi, cette fonction $v(t)$ est la vitesse instantanée calculée à partir des mesures expérimentales

Par confrontation de $z(t)$ et $v(t)$, il est possible déterminer la vitesse instantanée des particules à une position z donnée. Ainsi, les profils de vitesse instantanée de déplacement des particules dans le lit peuvent être tracés.

Annexe B : Présentation de la macro-TG

Les expériences de gazéification ont été réalisées sur le réacteur de macro-TG (ThermoGravimétrie) de l'EMAC [20, 29, 37, 38, 63, 94, 150-154]. Le principe de l'analyse thermogravimétrique (Figure 1) consiste à suivre la perte de masse au cours du temps d'une particule de charbon suspendue dans une atmosphère réactive contrôlée.

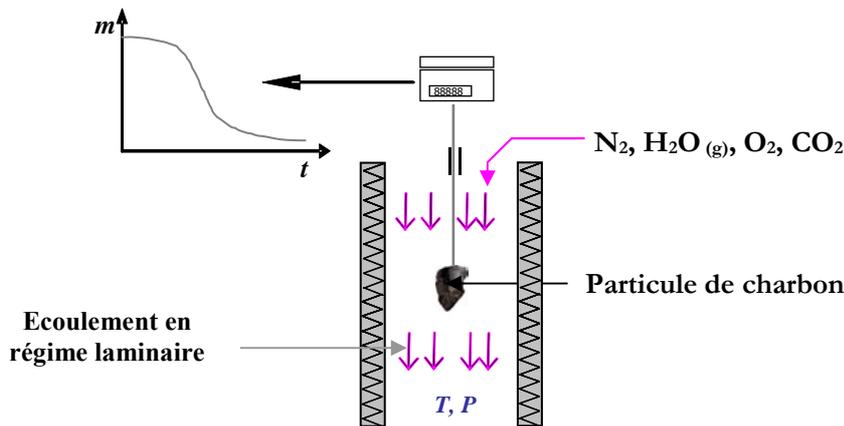


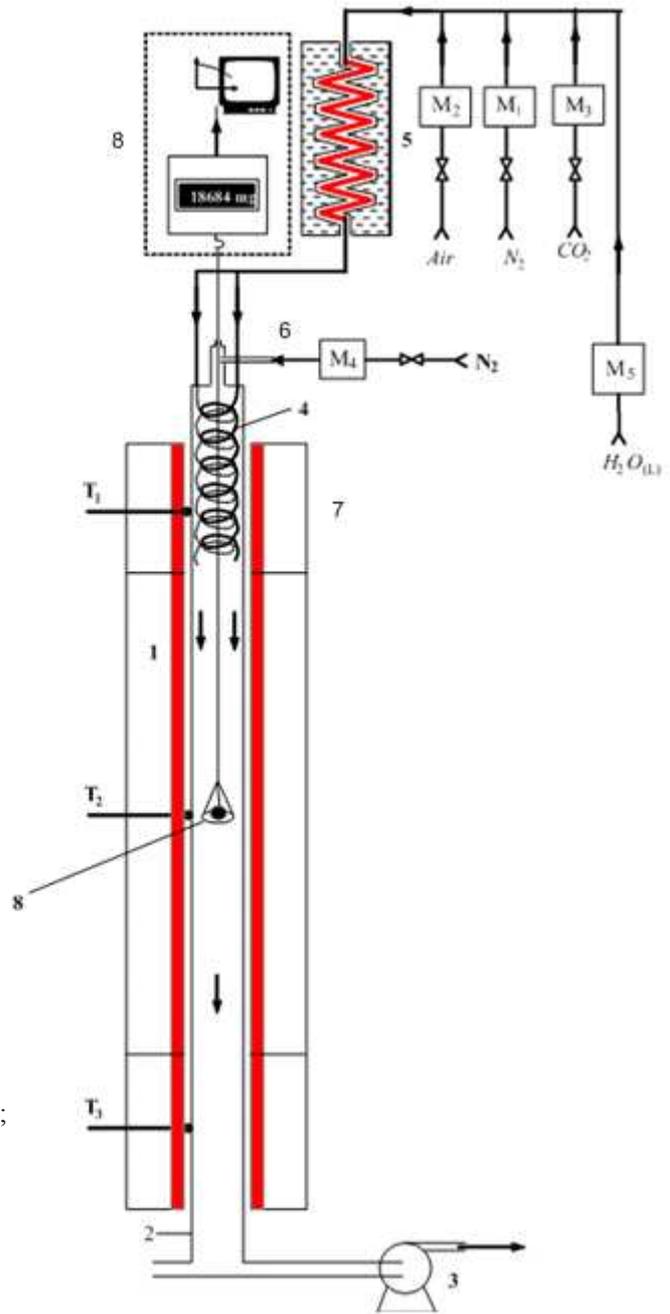
Figure 1 : Principe d'une ATG

Le réacteur macro-TG (Figure 2) est constitué d'un tube en quartz de 2 m de longueur et 75 mm de diamètre intérieur (1). Trois résistances électriques assurent une température uniforme le long du réacteur.

L'atmosphère réactive peut être constituée d'un mélange d'azote avec de l'air, de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone dans des proportions variables en fonction des conditions opératoires voulues. Le débit de vapeur d'eau est fixé à l'état liquide à l'aide d'un débitmètre massique (M_5). Le flux d'azote, d'air et de dioxyde de carbone est contrôlé par des débitmètres régulateurs massiques (M_1 , M_2 et M_3). Un débit supplémentaire d'azote (6) contrôlé par un débitmètre massique (M_4) assure l'étanchéité en haut du réacteur.

Le mélange gaz/liquide en sortie des débitmètres (M_1 , M_2 , M_3 , et M_5) est porté à 200°C dans un évaporateur (5) constitué d'un tube hélicoïdal en acier inoxydable chauffé électriquement. Le mélange gazeux passe ensuite par un préchauffeur (4) constitué de deux tubes hélicoïdaux plongés à l'intérieur du réacteur et permettant au mélange d'atteindre la température du four.

Pour une expérience, 3 à 5 plusieurs particules sont pesées (masse totale ~600mg) et placées dans un panier tressé en fil de nickel (7). Ce panier est ensuite suspendu à la cellule d'une balance (8) (Mettler Toledo, de type AT460 précise à 0,1 mg) et placé dans le réacteur sous atmosphère inerte (N_2). L'ensemble panier+particules est alors pesé en continu. Lorsque la masse mesurée est stable, le gaz réactif est injecté en continu dans le réacteur. L'évolution de la perte de masse est alors enregistrée pendant la réaction.



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

Figure 2 : Dispositif expérimental macro-TG

Annexe C : Corrélations utilisées dans le modèle

Tableau 1 : Expressions de la capacité calorifique à pression constante des espèces gazeuses et du char en fonction de la température.

Espèce k	Expression de $C_{p(k)}(T)$ ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)	Domaine de validité (K)	Ref.
CH ₄	$(5,34 + 0,0115 \cdot T) \cdot 4,1855$	273-1200	[161]
O ₂	$\left(8,27 + 0,000258 \cdot T - \frac{187700}{T^2}\right) \cdot 4,1855$	300-5000	[161]
CO	$(6,62 + 0,001 \cdot T) \cdot 4,1855$	273-2500	[161]
CO ₂	$\left(10,34 + 0,00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2}\right) \cdot 4,1855$	273-1200	[161]
H ₂ O _v	$(8,22 + 0,00015 \cdot T + 0,00000134 \cdot T^2) \cdot 4,1855$	300-2500	[161]
H ₂	$(6,62 + 0,00018 \cdot T) \cdot 4,1855$	273-2500	[161]
N ₂	$(6,5 + 0,001 \cdot T) \cdot 4,1855$	300-3000	[161]
char	$(1,39 + 0,00036 \cdot T) \cdot M_C$	300-2000	[38]

Tableau 2 : Expressions de l'intégrale de la capacité calorifique à pression constante des espèces gazeuses et du char en fonction de la température entre $T_0=298\text{K}$ et T

Espèce k	Expression de $\int_{T_0}^T C_{p_k} \cdot dT$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), $T_0=298\text{K}$
CH_4	$\left(5,34 \cdot (T - T_0) + \frac{0,0115}{2} \cdot (T - T_0)^2 \right) \cdot 4,1855$
O_2	$\left(8,27 \cdot (T - T_0) + \frac{0,000258}{2} \cdot (T - T_0)^2 + \frac{187700}{T} \right) \cdot 4,1855$
CO	$\left(6,6 \cdot (T - T_0) + \frac{0,0012}{2} \cdot (T - T_0)^2 \right) \cdot 4,1855$
CO_2	$\left(10,34 \cdot (T - T_0) + \frac{0,00274}{2} \cdot (T - T_0)^2 + \frac{195500}{(T - T_0)} \right) \cdot 4,1855$
$\text{H}_2\text{O}_{(v)}$	$\left(8,22 \cdot (T - T_0) + \frac{0,00015}{2} \cdot (T - T_0)^2 + \frac{0,00000134}{3} \cdot (T - T_0)^3 \right) \cdot 4,1855$
H_2	$\left(6,62 \cdot (T - T_0) + \frac{0,00018}{2} \cdot (T - T_0)^2 \right) \cdot 4,1855$
N_2	$\left(6,5 \cdot (T - T_0) + \frac{0,001}{2} \cdot (T - T_0)^2 \right) \cdot 4,1855$
char	$\left(1,39 \cdot (T - T_0) + \frac{0,00036}{2} \cdot (T - T_0)^2 \right) \cdot M_C$
$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$15,88 \cdot 10^3$ $\Delta T = 373 - 298$

Tableau 3 : Enthalpies des réactions $\Delta H_{r,i}^{298}$ et chaleur latente de vaporisation de l'eau L_v .

Réaction	Equation chimique	Enthalpie de réaction $\Delta H_{r,i}^0$ (J.mol ⁻¹)
Vapogazéification	$C + H_2O_{(g)} \rightarrow CO + H_2$	$131,22 \cdot 10^3$
Réaction de Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	$172,34 \cdot 10^3$
Combustion	$C + O_2 \rightarrow CO_2$ $C + O_2 \rightarrow CO_2$	$-393,5 \cdot 10^3$
Water Gas shift (WGS)	$CO + H_2O_{(g)} \longleftrightarrow CO_2 + H_2$	$-41,12 \cdot 10^3$
Chaleur de latente de vaporisation de l'eau (L_v)	$H_2O_{(l)} \rightarrow H_2O_{(g)}$	$44,53 \cdot 10^3$

Tableau 4 : Expression de la conductivité thermique des espèces gazeuses et du carbone en fonction de la température.

Espèce	k	Conductivité thermique (mW.m ⁻¹ .K ⁻¹)	Domaine de validité (K)	Ref
N ₂		$(-0,3721 + 0,10977 \cdot T - 9,42549 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 8,05548 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 3,35367 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 5,15605 \cdot 10^{-15} \cdot T^5)$	65-2500	[162]
O ₂		$-1,7536 + 0,1224 \cdot T - 1,322444 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 1,7804 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 - 1,200176 \cdot 10^{-10} \cdot T^4 + 2,9817302 \cdot 10^{-14} \cdot T^5$	70-1500	[162]
CO ₂		$-0,341914 + 0,0314 \cdot T + 1,170458 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 1,281 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 5,7923 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 - 9,72044 \cdot 10^{-15} \cdot T^5$	190-2000	[162]
H ₂		$-4,0803 + 0,9858 \cdot T - 1,330466 \cdot 10^{-3} \cdot T^2 + 1,1217 \cdot 10^{-6} \cdot T^3 - 3,25582 \cdot 10^{-10} \cdot T^4$	16-1500	[162]
CO		$-0,42832 + 0,09941 \cdot T - 5,96573 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 3,81583 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 - 1,43131 \cdot 10^{-11} \cdot T^4 + 2,56748 \cdot 10^{-15} \cdot T^5$	80-2200	[162]
H ₂ O	148		1500K	[162]
C	95,8		A voir	[163]

La viscosité dynamique du gaz considère la présence d'azote uniquement et est calculée à partir de la formule de Sutherland :

$$1,781 \cdot 10^{-5} \cdot \left(\frac{T}{300,55} \right)^{3/2} \cdot \frac{300,55 + 111}{T + 111}$$

Avec :

T [K], la température du gaz

Tableau 5 : Expression de la diffusivité massique des espèces gazeuses en fonction de la température (Formule de Chapman-Enskog).

Espèce gazeuse j	Diffusivité massique D_{j/N_2} ($m^2 \cdot s^{-1}$)
N ₂	$1,39 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$
CO ₂	$1,13 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$
H ₂ O	$2,11 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$
CO	$1,40 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$
H ₂	$5,11 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$
O ₂	$1,43 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$
CH ₄	$1,56 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1,013 \cdot 10^5}{p} \right) \cdot \left(\frac{T}{1173} \right)^{3/2}$

Avec :

T [K], la température

p [Pa], la pression

RESUME

La gazéification étagée de biomasse permet la production d'un gaz de synthèse propre, facilement valorisable en énergie électrique et/ou thermique. Néanmoins, l'optimisation de ces procédés en termes de rendement de conversion et de souplesse vis-à-vis de la nature de la biomasse constitue un enjeu industriel fort. Dans cette thèse, nous avons étudié spécifiquement une étape clef du procédé : la gazéification du charbon en lit fixe continu. La granulation est la solution proposée pour valoriser des biomasses de faible granulométrie ou densité. Ainsi les comportements de deux charbons de bois - issus de plaquettes forestières et de granulés - ont été étudiés en parallèle à partir d'outils expérimentaux et numériques.

Dans un premier temps des expérimentations ont été menées sur un réacteur pilote, très largement instrumenté, reproduisant cette zone du procédé. Les profils mesurés de température, de composition des gaz, de densité du lit et de vitesse des particules constituent une base de données unique, révélatrice du comportement du réacteur. Nous avons ainsi pu localiser en haut du lit une zone très réactive d'épaisseur inférieure à 5 cm, ou encore un tassement significatif du lit entraînant une chute de la vitesse des particules dans un rapport de 8. La gazéification de charbons de granulés conduit aux mêmes taux de conversion finale et compositions du gaz de synthèse que celle de charbons issus de plaquettes forestières.

Dans un deuxième temps, nous avons développé un modèle numérique de la zone d'étude, basé sur la résolution des équations de conservation couplées aux cinétiques des réactions, à l'aide du logiciel COMSOL. La prise en compte du tassement du lit, et de la cinétique apparente des réactions hétérogènes à l'échelle particule dans les termes sources réactionnels, sont les deux spécificités du modèle. Ce dernier permet de reproduire de manière satisfaisante les profils des grandeurs physiques mesurés pour diverses conditions opératoires et pour les deux charbons de l'étude. L'exploitation de ce modèle apporte des informations nouvelles et complémentaires de l'expérience ; il permettra à terme d'optimiser le procédé industriel.

Mots clés : gazéification, lit fixe continu, tassement du lit, cinétique apparente, bois, charbon, granulé

ABSTRACT

Multi-stage gasification of biomass leads to the production of a clean synthetic gas that can easily be used for electrical and/or thermal energy. However, optimization of these processes in terms of conversion yield and flexibility regarding the type of biomass is a major industrial challenge. To that end, a key stage of the process was specifically studied in this thesis: char gasification in a continuous fixed bed reactor. Granulation is the solution proposed for making use of low density or small particle-size biomasses. The performance of two wood chars – made from wood chips and pellets – was studied at the same time using experimental and numerical tools.

Experiments were first conducted in a very highly instrumented pilot reactor, reproducing this zone of the process. The profiles measured, namely temperature, gas composition, bed density and particle velocity formed a unique database revealing reactor performance. A very reactive zone under 5 cm thick was thus located at the top of the bed, or even significant compaction leading to a drop in particle velocity, in a ratio of 8. Granular char gasification led to the same final conversion rates and synthetic gas compositions as for the chars derived from wood chips.

A numerical model of the study zone was then developed, based on solving conversion equations combined with reaction kinetics, using COMSOL software. Taking into account bed compaction and the apparent kinetics of the heterogeneous reactions on a particle scale in the reaction source terms were two specificities of the model. It enabled satisfactory reproduction of the profiles of the physical magnitudes measured, for various operating conditions and for the two chars studied. Use of this model is already providing new and complementary experimental information; it will eventually make it possible to optimize the industrial process.

Keywords: gasification, continuous fixed bed, bed compaction, apparent kinetics, wood, char, pellet