

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 :
Génie des procédés et de l'Environnement

Présentée et soutenue par :
Marc DETOURNAY

le : vendredi 18 novembre 2011

Titre :

Vapogazéification de la biomasse en Lit Fluidisé Circulant :
Élaboration des outils théoriques et expérimentaux

Ecole doctorale :
Mécanique, Énergétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)

Unité de recherche :
LGC-UMR 5503

Directeur(s) de Thèse :
Mehrdji HEMATI (LGC)

Rapporteurs :
Gilles FLAMANT (PROMES CNRS) (Rapporteur)
Khashayar SALEH (UTC) (Rapporteur)

Membre(s) du jury :
Nadine LE BOLAY (LGC) (présidente)
Bernard MARCHAND (GDF SUEZ) (membre)
Renaud ANSART (LGC) (membre)
Gilles FLAMANT (PROMES CNRS) (Rapporteur)
Khashayar SALEH (UTC) (Rapporteur)

À mes parents.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier en tout premier lieu **Mehrdji Hemati** qui a dirigé cette thèse. Il sera difficile d'oublier cette expérience humaine ainsi que la qualité des connaissances qu'il m'a transmises. Il a su tour à tour me former, m'encourager, me conseiller et a assuré un accompagnement inestimable dans cette aventure.

Je ne saurais oublier par ailleurs les multiples apports de **Régis Andreux** comme co-directeur au début de cette thèse, dont l'expérience en modélisation des lits fluidisés a cruellement fait défaut par la suite.

Je voudrais également sincèrement remercier les rapporteurs de ce manuscrit, **Khashayar Saleh** et **Gilles Flamant**, pour leur contribution à ce travail par le biais de leur lecture exhaustive de ce long manuscrit, leurs commentaires constructifs ainsi que de leur expertise scientifique.

Je remercie également **Bernard Marchand** et **Yilmaz Kara**, du Centre de Recherche et d'Innovation Gaz et Énergies Nouvelles de GDF SUEZ, qui ont assuré la coordination scientifique et technique de nos travaux au Laboratoire de Génie Chimique. Qu'ils reçoivent ici ma gratitude pour la justesse de leurs conseils et leur sympathie tout au long de notre travail commun.

Enfin, je tiens à remercier **Nadine Le Bolay**, présidente du jury qui a également contribué à la qualité de ce manuscrit de par la précision de ses corrections ainsi que **Renaud Ansart**, membre du jury, qui a apporté dans les dernières longueurs son expertise en modélisation des lits fluidisés qui manquait à ce travail.

D'un point de vue plus personnel, je voudrais personnellement remercier l'ensemble de l'équipe qui a collaboré à ce projet. Tout d'abord, je tiens à souligner le plaisir que j'ai eu à travailler avec l'équipe technique à designer et à construire notre pilote. J'exprime ici mes plus sincères remerciements d'abord à **Patrick Tyack** et **Harold Maffre** pour leur contribution quotidienne, mais aussi à **Michel Molinier**, **Étienne Prévot**, **Jacques Labadie**, **Ignace Coghe**, **Christine Rey-Rouch**, et aux membres de l'atelier **Alain Muller**, **Vincent Loisel**, **Rafik Taiar** et **Gilles Albert**.

De même, tout ce travail a été grandement facilité par la qualité et la diligence des acteurs administratifs de mon laboratoire, à qui je souhaite exprimer ma gratitude : **Catherine Lorenzon**, **Sophie Beaufiles**, **Jean-Luc Labeyrie**, **Maria Escobar**, **Danièle Bouscary** et **Christine Taurines**.

Il serait difficile de mentionner ici l'ensemble des collègues et amis qui m'ont accompagné, soutenu et mais aussi supporté dans les phases les plus difficiles... Merci à l'équipe Hemati : Gaby, Faboulfie, Sam et le stagiaire. Merci à mes amis compréhensifs, Jérôme, finalement jamais très loin, JB, Ben Bonf, Sébastien, *comme* Marianne, Ninou Mc Fly, Nick et surtout, oui, surtout Pierre Biscotte.

Je tiens enfin à remercier autant la tribu de colocataires Pierre, Marie et Stéphane que les groupes toulousains, Mojuba et Soulsystem, qui m'ont permis de faire autre chose qu'une thèse, de temps en temps...

Bien entendu la plus grande partie de ma gratitude va à mes parents, mon frère, et ma famille pour des raisons qu'il est inutile de préciser.

TABLE DES MATIÈRES :

REMERCIEMENTS	v
TABLE DES MATIÈRES :	vii
NOMENCLATURE	xiii
LETTRES GRECQUES.....	xxii
ABRÉVIATIONS	xxv
PRÉAMBULE.....	xxix
1. PROJET GAYA : CONTEXTE ET ENJEUX.....	xxix
1.a. Contexte économique, social et réglementaire.....	xxx
1.b. Place de la ressource biomasse dans le contexte énergétique	xxx
1.c. Transformation thermochimique.....	xxx
1.c.i. Principe.....	xxx
1.c.ii. Les procédés de gazéification	xxx
1.c.iii. L'innovation technologique en gazéification.....	xxx
1.d. Projet GAYA : Biocarburants de 2 ^{ème} génération	xxx
1.d.i. Objectifs à long terme	xxx
1.d.ii. Débouchés envisagés.....	xxx
1.d.iii. Acteurs	xxx
1.d.iv. Répartition du projet par Lots	xxx
2. TRAVAUX DU LGC.....	xxx
2.a. Choix du procédé : FICFB	xxx
2.b. Tâches du LGC.....	xxx
2.c. Plan général des travaux.....	xxx
PARTIE 1 – INTRODUCTION ET ÉTAT DE L'ART MODÉLISATION	1
INTRODUCTION.....	2
1. TYPES DE MODÈLES EXISTANTS.....	4
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
2.a. Les modèles d'équilibre thermodynamique	5
2.b. Les modèles 0D.....	7
2.c. Les modèles 1D.....	7
2.c.i. Les modèles d'assemblages de bulles	7
2.c.ii. Les modèles de bilan de population	8
2.d. Les modèles CFD Euler-Euler (2D et 3D).....	9
CONCLUSION	9
PARTIE 1 – CHAPITRE 1 : APPROCHE PAR ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE	11
PRÉAMBULE.....	13
INTRODUCTION.....	13
1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE	15
1.a. Paramètres étudiés.....	15
1.b. Grandeurs étudiées	15
2. OUTILS DE CETTE ÉTUDE.....	16
2.a. Outil expérimental.....	16
2.b. Outil théorique.....	16
2.c. Conditions opératoires étudiées	17
3. CONFRONTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES.	18

3.a.	Pyrolyse.....	18
3.a.i.	Taux et ratio de gazéification.....	18
3.a.ii.	Remarque sur la composition théorique des produits gazeux humides.....	18
3.b.	Vapogazéification : Effet de la nature du média fluidisé.....	19
3.b.i.	Taux et ratio de gazéification.....	20
3.b.ii.	Compositions du mélange gazeux.....	20
4.	RESULTATS THEORIQUES COMPLEMENTAIRES.....	22
4.a.	Influence du taux de vapeur X_{vap}	22
4.b.	Influence de la pression du réacteur.....	25
4.c.	Influence du type de biomasse.....	26
	CONCLUSION.....	28
PARTIE 1 – CHAPITRE 2 : MODÈLE 0D.....		29
	INTRODUCTION.....	31
1.	PRINCIPE.....	31
1.a.	Réactions.....	34
1.a.i.	Pyrolyse.....	34
1.a.ii.	Vapogazéification et Water-Gas Shift.....	34
1.a.iii.	Combustion.....	35
1.b.	Bilan enthalpique.....	35
1.c.	Résolution numérique.....	36
1.d.	Pré-dimensionnement.....	37
2.	RÉSULTATS PRINCIPAUX.....	38
2.a.	Débit d'alimentation de biomasse.....	39
2.b.	Pouvoir Calorifique Inférieur de la biomasse.....	39
2.c.	Températures du réacteur.....	41
2.d.	Humidité de la biomasse.....	44
2.e.	Taux de conversion Water-Gas Shift.....	44
2.f.	Bilan de pression.....	46
	CONCLUSION.....	48
PARTIE 1 – CHAPITRE 3 : MODÈLE BULLE-ÉMULSION.....		51
	INTRODUCTION.....	53
1.	PRÉSENTATION GÉNÉRALE.....	54
1.a.	Phénomène de bullage.....	54
1.b.	Modèles existants.....	56
1.b.i.	Modèles diphasiques simples.....	56
1.b.ii.	Modèles de bullage.....	57
2.	MODÈLE DE KATO & WEN.....	58
2.a.	Hypothèses du modèle.....	58
2.b.	Réactions.....	61
2.c.	Équations.....	63
3.	RÉSULTATS.....	65
3.a.	Conditions opératoires.....	65
3.b.	Pyrolyse.....	66
3.c.	Modèle avec réactions de gazéification (VPG et WGS).....	67
3.c.i.	Influence de la température de Gazéification.....	67
3.c.ii.	Influence de la taille des particules de char.....	67
3.c.iii.	Considérations sur la réaction de Water Gas Shift.....	70
	CONCLUSION.....	71

PARTIE 1 – CHAPITRE 4 : BILAN DE POPULATION	73
1. PRÉSENTATION	75
1.a. Objectifs	75
1.b. Principe de fonctionnement.....	75
2. RÉSULTATS PRINCIPAUX	77
3. PUBLICATION	79
PARTIE 2 – CHAPITRE 1 : DESIGN ET CARACTÉRISATION DU PILOTE LFC	93
INTRODUCTION : OBJECTIFS DU PILOTE.....	95
1. PRÉSENTATION DU PILOTE DE DÉMONSTRATION REPOTEC	96
2. PRÉSENTATION DU PILOTE LGC.....	98
2.a. Cahier des charges.....	98
2.b. Pilote dimensionné	99
2.c. Choix du matériau	100
3. DESCRIPTION DES UNITÉS DU PILOTE.....	102
3.a. Système d'alimentation de biomasse	102
3.b. Gazéifieur	104
3.c. Combusteur	107
3.d. Systèmes de séparation gaz/solide	109
3.e. Système de circulation	110
3.e.i Standpipe.....	110
3.e.ii Déverse.....	113
3.f. Circuit de gaz	113
3.g. Métrologie, contrôle et sécurité.....	114
4. PROPRIÉTÉS DES PARTICULES.....	121
5. PROCÉDURES DE DÉMARRAGE ET D'ARRÊT	123
5.a. Démarrage de l'installation en circulation	123
5.b. Arrêt de l'installation	123
6. MESURE DU DÉBIT DE CIRCULATION.....	124
6.a. Méthode par sonde d'aspiration	124
6.b. Méthode batch	125
6.c. Comparaison des méthodes.....	127
CONCLUSION.....	127
PARTIE 2 – CHAPITRE 2 : ÉTUDE HYDRODYNAMIQUE DU PILOTE LFC	129
1. INTRODUCTION.....	131
1.a. Rappel des nomenclatures utilisées.....	132
1.b. Matériau utilisé.....	134
1.c. Conditions opératoires.....	136
1.d. Synthèse des résultats.....	138
2. HYDRODYNAMIQUE DES RÉACTEURS DÉCOUPLÉS	139
2.a. Fluidisation.....	139
2.a.i. Gazéifieur	139
2.a.ii. Combusteur	142
2.b. Entraînement	144
3. HYDRODYNAMIQUE DES RÉACTEURS EN CIRCULATION.....	149
3.a. Paramètres étudiés.....	149

3.b.	Reproductibilité.....	149
3.b.i.	Inventaire de solide	150
3.b.ii.	Vitesse de fluidisation au gazéifieur	162
3.b.iii.	Position de la canne d'injection combusteur.....	167
3.b.iv.	Vitesse d'air primaire au combusteur.....	171
3.b.v.	Vitesse d'air secondaire au combusteur.....	173
3.b.vi.	Aération de la déverse.....	182
3.b.vii.	Vitesse de fluidisation standpipe.....	185
4.	TRACAGE À L'HÉLIUM.....	186
4.a.	Principe et nomenclature.....	187
4.b.	Résultats sans inventaire de solide.....	190
4.c.	Résultats avec circulation de solide.....	192
	CONCLUSIONS.....	194
PARTIE 2 – CHAPITRE 3 : ATTRITION ET ÉLUTRIATION		197
	INTRODUCTION.....	199
1.	AVANT-PROPOS	200
1.a.	Définition des termes employés.....	200
1.b.	Critères de l'étude	201
1.c.	Synthèse bibliographique.....	201
2.	PRESENTATION DES ESSAIS	203
2.a.	Installations	203
2.a.i.	Lit Fluidisé « Labo » (LFL)	203
2.a.ii.	Lit Fluidisé « Pilote » (LFP)	203
2.a.iii.	Lit Fluidisé Circulant (LFC)	204
2.b.	Particules.....	206
2.b.i.	Olivine.....	206
2.b.ii.	Sable blanc	207
2.b.iii.	Granulés de char.....	208
2.c.	Protocoles.....	208
2.c.i.	Mesures (sans char).....	209
2.c.ii.	Mesures (avec char)	210
2.d.	Essais réalisés.....	212
2.e.	Remarques générales sur les résultats	212
3.	ABRASION DU MÉDIA FLUIDISÉ.....	216
3.a.	Lit fluidisé d'olivine.....	216
3.b.	Lit fluidisé circulant : olivine et sable blanc	218
4.	MÉLANGE OLIVINE/CHAR.....	225
4.a.	Lit fluidisé	225
4.a.i.	Lit Fluidisé « Labo ».....	225
4.a.ii.	Lit Fluidisé « Labo » avec olivine définée.....	230
4.a.iii.	Lit Fluidisé « Pilote ».....	231
4.b.	Lit Fluidisé Circulant	233
	CONCLUSIONS.....	237
PARTIE 2 – CHAPITRE 4 : MÉLANGE ET SÉGRÉGATION		241
	INTRODUCTION.....	243
1.	ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	245
1.a.	Généralités.....	245
1.a.i.	Terminologie	246

1.a.ii.	Indice de mélange.....	247
1.a.iii.	Masse volumique et diamètre moyen d'un mélange binaire.....	247
1.a.iv.	Définition des vitesses caractéristiques.....	248
1.b.	Synthèse bibliographique : effet des conditions opératoires.....	248
1.c.	État de l'art : modélisation de phénomènes de mélange et de ségrégation.....	250
1.c.i.	Modèles 1D.....	250
1.c.ii.	Modèles CFD.....	252
1.c.iii.	Conclusion.....	255
2.	ÉTUDE EXPÉRIMENTALE.....	255
2.a.	Conditions opératoires.....	255
2.a.i.	Présentation des unités expérimentales.....	255
2.a.ii.	Protocoles.....	256
2.b.	Caractéristiques des solides employés.....	258
2.b.i.	Propriétés des olivines.....	258
2.b.ii.	Propriétés des granulés.....	259
2.c.	Vitesses caractéristiques de fluidisation (biomasse/olivine).....	260
2.c.i.	Présentation d'un exemple type.....	262
2.c.ii.	Influence du rapport massique biomasse/olivine (R_G).....	263
2.c.iii.	Influence du facteur de forme des granulés (ϕ).....	267
2.c.iv.	Corrélations empiriques.....	268
2.c.v.	Influence de la nature des granulés.....	270
2.d.	Étude des phénomènes de mélange et ségrégation.....	271
2.d.i.	Influence de l'état initial du mélange.....	272
2.d.ii.	Influence de la vitesse de fluidisation et du rapport biomasse/olivine.....	273
2.d.iii.	Reproductibilité des résultats.....	273
2.d.iv.	Influence de la nature des granulés.....	275
2.e.	Conclusions relatives à la partie expérimentale.....	276
3.	MODÉLISATION CFD.....	277
3.a.	Présentation du modèle.....	277
3.b.	Interactions entre phases solides : théorie.....	279
3.c.	Hydrodynamique de la poudre d'olivine fluidisée seule.....	279
3.d.	Modélisation hydrodynamique.....	284
3.d.i.	Calculs préliminaires.....	284
3.d.ii.	Hydrodynamique de la poudre d'olivine fluidisée seule.....	285
3.d.iii.	Hydrodynamique du mélange olivine / biomasse.....	288
3.e.	Mélanges binaires : étude du phénomène de ségrégation.....	288
	CONCLUSIONS.....	296
	CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	299
	CONCLUSIONS PARTIE 1 : OUTILS THÉORIQUES.....	302
	Chapitre 1.1 : Équilibre thermodynamique.....	302
	Chapitre 1.2 : Modèle 0D.....	302
	Chapitre 1.3 : Modèle Bulle-Émulsion.....	303
	Chapitre 1.4 : Bilan de population.....	304
	CONCLUSIONS PARTIE 2 : OUTILS EXPÉRIMENTAUX.....	304
	Chapitre 2.1 : Design du pilote LGC.....	304
	Chapitre 2.2 : Étude hydrodynamique du lit fluidisé circulant.....	305
	Chapitre 2.3 : Attrition et Élutriation.....	308
	Chapitre 2.4 : Mélange et Ségrégation.....	309
	PERSPECTIVES.....	310

ANNEXES	311
Annexe I : Dimensionnement de l'alimentation de biomasse.....	313
Annexe II : Règles de dimensionnement du gazéifieur.....	316
Annexe III : Règles de dimensionnement des distributeurs de gaz.....	326
Annexe IV : Caractérisation des distributeurs.....	331
Annexe V : Règles de dimensionnement du combusteur.....	333
Annexe VI : Règles de dimensionnement des cyclones.....	340
Annexe VII : Caractérisation des cyclones	343
Annexe VIII : Dimensionnement des zones de transferts	346
Annexe IX : Équations de conservation CFD	348
Annexe X : Théorie cinétique des milieux granulaires	349
Annexe XI : Modèle de Schaeffer.....	350
Annexe XII : Loi de traînée de BVK	351
Annexe XIII : Fluidisation de l'olivine seule – comparaisons des calculs 2D et 3D.....	352
Annexe XIV : FFT des indices de mélange pour les cas 1 et 2.....	353
Annexe XV : Publication Chapitre 1.1 dans Powder Technology.....	354
BIBLIOGRAPHIE.....	365
FOURNISSEURS (PILOTE LIT FLUIDISÉ CIRCULANT LGC).....	379

NOMENCLATURE

N.B. La nomenclature des deux publications présentées (p.78 et 534) dans ce document n'est pas répétée ici.

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
a	m	Hauteur de l'entrée d'un cyclone
a_e	m^{-1}	Coefficient linéique d'élutriation
b	m	Largeur de l'entrée d'un cyclone
B	m	Diamètre de la conduite de sortie du solide en pied d'un cyclone
a_i	-	Activité du constituant concerné
C	g/m^3	Concentration en solide d'un courant gazeux (étude cyclone uniquement)
C_I	-	Angle de ségrégation (facteur pour l'approche Euler-Euler)
$C_{d,or}$	-	Coefficient de traînée de l'orifice du distributeur
$C_{d,orC}$	-	Coefficient de traînée de l'orifice du distributeur du combustible
$C_{d,orG}$	-	Coefficient de traînée de l'orifice du distributeur du gazéifieur
C_E	kg/m^3	Concentration du solide immergeable dans la phase émulsion
C_f	-	Coefficient de friction (facteur pour l'approche Euler-Euler)
C_i	mol/m^3	Concentration gazeuse du constituant i
C_{ib}	mol/m^3	Concentration gazeuse du constituant i dans la phase bulle
C_{ie}	mol/m^3	Concentration gazeuse du constituant i dans la phase émulsion
C_m	-	Coefficient de maille du distributeur
C_p	$J/(kg.K)$	Capacité calorifique à pression constante du constituant considéré
C_W	kg/m^3	Concentration du solide immergeable dans le sillage de la bulle
D	m	Diamètre moyen des granulés considérés
d_{10}	m	Ouverture théorique de tamis laissant passe 10% de la population (massique)
$d_{3/2}$	m	Diamètre équivalent surfacique, ou diamètre de Sauter de la distribution
$d_{4/3}$	m	Diamètre équivalent volumique
d_{50}	m	Ouverture théorique de tamis laissant passe 50% de la population (massique)
d_{90}	m	Ouverture théorique de tamis laissant passe 90% de la population (massique)
d_b	m	Diamètre moyen des particules les moins fluidisables du mélange composite considéré
D_b	m	Diamètre de bulles (cavités exemptes de solide dans le lit fluidisé)
D_{b0}	m	Diamètre initial des bulles formées par le distributeur de gaz
$D_{b\infty}$	m	Diamètre maximal de bulle pouvant être atteint dans les conditions étudiées

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
$D_{extracteur}$	m	Diamètre intérieur de l'extracteur vibrant situé sous la trémie de biomasse (pilote LGC)
D_C	m	Diamètre de calandre du combusteur
D_{cycl}	m	Diamètre de cyclone
D_G	m	Diamètre de calandre du gazéifieur
d_{min}	m	Diamètre de coupure d'un cyclone
D_n	m	Diamètre du nuage de particules entourant une bulle
D_{O_2}	kmol/m ³	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le gaz entourant une particule de char
d_{or}	m	Diamètre des orifices des distributeurs
d_p	m	Diamètre de particules
$d_{p,ch}$	m	Diamètre des particules de char
$\overline{d}_{p,ch}$	m	Diamètre moyen des particules de char
$d_{p,ch,0}$	m	Diamètre des particules de char à l'entrée du gazéifieur (après transformation de la biomasse par pyrolyse)
$d_{p,ch,i}$	m	Diamètre de particules de char correspondant au diamètre inférieur des particules contenues dans la classe i de la distribution de taille de la population de particules de char
$d_{p,ch,s}$	m	Diamètre des particules de char en sortie du gazéifieur (soutirage vers le combusteur)
d_{pi}	m	Diamètre de particules correspondant au diamètre inférieur des particules contenues dans le classe i de la distribution de taille de la population de particules
$d_{p,ol}$	m	Diamètre des particules d'olivine
d_R	m	Diamètre caractéristique d'une population théorique de particules suivant le modèle de Rosin-Rammler : ouverture théorique de tamis laissant passer 63% des particules
d_s	m	Diamètre moyen des particules les plus fluidisables du mélange composite considéré
D_{sortie}	m	Diamètre de la sortie gaz d'un cyclone
$D_{trémie}$	m	Diamètre extérieur de la partie cylindrique de la trémie de biomasse (pilote LGC)
D_{vis}	m	Diamètre intérieur du fourreau de la vis sans fin d'alimentation de biomasse (pilote LGC)
e	-	Coefficient de restitution (facteur pour l'approche Euler-Euler)
e_G	m	Épaisseur de la paroi du gazéifieur (pilote LGC)
F	- ou %	Distribution massique cumulée d'une population de particules
F_0	kg/s	Débit d'alimentation des particules dans le lit fluidisé (pour le modèle de bilan de population)
F_1	kg/s	Débit de soutirage des particules (pour le modèle de bilan de population)
F_2	kg/s	Débit de particules éluutriées (pour le modèle de bilan de population)
F_{be}	s ⁻¹	Coefficient de transfert entre la phase émulsion et la phase bulle
$F_{ch/ol}$	kg/(m ³ .s)	Coefficient utilisé pour le calcul de la force d'interaction (approche Euler-Euler)

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
f_w	-	Fraction volumique de bulle occupée par le sillage
g	m/s^2	Accélération de la pesanteur
G	J/mol	Enthalpie libre du système (Énergie de Gibbs)
$g_{0, ch/ol}$	-	Distribution radiale au contact (approche Euler-Euler)
Ga	-	Nombre adimensionnel de Galilée
G_p	$kg/(m^2.s)$	Flux surfacique de solide
G_{p0}	$kg/(m^2.s)$	Flux surfacique de solide entraîné au dessus d'un lit fluidisé à la surface du lit
$G_{p\infty}$	$kg/(m^2.s)$	Flux surfacique de solide entraîné au dessus d'un lit fluidisé après désengagement des grosses particules
G_{pi}	$kg/(m^2.s)$	Flux surfacique local de solide
$G_{recirculation}$	$kg/(m^2.s)$	Flux surfacique de recirculation du solide dans un lit fluidisé (mouvement descendant)
H_C	m	Hauteur du combusteur
h_{cycl}	m	Hauteur partie cylindrique d'un cyclone
H_{canne}	m	Hauteur sur laquelle est introduite la canne d'injection d'air secondaire dans le combusteur (pilote LGC)
H_{cycl}	m	Hauteur totale d'un cyclone (partie cylindrique et partie conique)
H_f	m	Hauteur de la zone de désengagement au dessus du lit fluidisé
H_{fixe}	m	Hauteur du lit fixe
H_{fixeC}	m	Hauteur du lit fixe dans le combusteur
H_{fixeG}	m	Hauteur du lit fixe dans le gazéifieur
H_G	m	Hauteur du gazéifieur
H_{LF}	m	Hauteur du lit fluidisé
H_{LFC}	m	Hauteur du lit fluidisé du combusteur
H_{LFG}	m	Hauteur du lit fluidisé du gazéifieur
H_{LF+acc}	m	Hauteur du lit fluidisé + hauteur de la zone d'accélération des particules dans le combusteur
$\dot{H}_{S/P}$	kW	Flux enthalpique d'appoint dans le combusteur permettant de simuler un refroidissement ou un réchauffement forcé
$H_{tranche}$	m	Hauteur d'un intervalle de mesure de pression différentielle dans la zone de lit fluidisé
IMG	-	Indice de mélange global d'un mélange composite de particules
IDM_i	-	Indice de mélange du compartiment (tranche) i du lit dans le cas d'un mélange composite de particules
$I_{ch/ol}$	$kg/(m^2.s^2)$	Force d'interaction entre les particules de char et d'olivine (approche Euler-Euler)
k	m^2/s	Vitesse de ségrégation des particules immergeables dans un mélange composite de particules
K'_C	$mol/(kg^2.s.atm^{0,75})$	Constante cinétique de la réaction de vapogazéification
K_{ch}	m/s	Transfert de masse globale de l'oxygène dans la couche limite autour d'une particule de char
k_{cycl}	-	Constante fixant la géométrie d'un cyclone (#1)
K_{cycl}	-	Constante fixant la géométrie d'un cyclone (#2)
k_{eng}	-	Coefficient d'écart à l'engorgement
k_f	-	Coefficient de fragmentation (entre 1 et 2)

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
K_{WGS}	-	Constante d'équilibre de la réaction de Water Gas Shift
L	m	Longueur moyenne des granulés considérés
$L_{extracteur}$	m	Longueur de l'extracteur vibrant situé sous la trémie de biomasse (pilote LGC)
L_j	m	Longueur de jet
L_{vis}	m	Longueur de la vis sans fin d'alimentation de biomasse ((pilote LGC)
\dot{m}_{aspi}	kg/h	Débit massique de solide dans la sonde d'aspiration
m_b	kg	Masse de biomasse contenue dans l'échantillon considéré
\dot{m}_B	kg/h	Débit massique de biomasse introduit
\dot{m}_C	kg/h ou t/h	Débit massique de circulation du média fluidisé entre le gazéifieur et le combusteur
m_{ch}	kg	Masse de char contenue dans un échantillon olivine/char
\dot{m}_g	kg/h	Débit massique de gaz de synthèse
M_i	g/mol	Masse molaire du constituant i
m_p	kg	Inventaire de solide (masse totale de solide présente dans le procédé considéré)
m_{pC}	kg	Inventaire de solide dans le combusteur
m_{pG}	kg	Inventaire de solide dans le gazéifieur
m_{cycl}	kg	Masse des particules récupérées en sortie du procédé (cyclone)
$m_{éch}$	kg	Masse d'un échantillon olivine/char
m_{pG}	kg	Inventaire de solide dans le gazéifieur
$m_{p\ non\ mesurée}$	kg	Masse totale de solide n'intervenant pas dans la mesure de la perte de charge du lit fluidisé
m_{ol}	kg	Masse d'olivine contenue dans un échantillon char/olivine
m_{pi}	kg	Masse de la classe de particules correspondant à la taille « $d_{p,chi}$ »
$m_{p,S}$	kg	Masse de particules introduites dans le standpipe pendant un arrêt de la fluidisation de cet élément du pilote LGC pour évaluer une fuite de solide éventuelle vers un autre élément
$m_{p,0}$	kg	Inventaire initial
$m_{p,sonde}$	kg	Masse de particules récupérées pendant l'échantillonnage d'une mesure de débit local de solide par sonde d'aspiration
$m_{p\ volume\ mort}$	kg	Masse de solide non fluidisé et non pris en compte dans la mesure de la perte de charge du lit fluidisé
n	-	Constante fixant la géométrie du cyclone
N	-	Indice du compartiment (étage) étudié dans le modèle dit de bulle-émulsion
N_C	-	Nombre de constituants du système
$\dot{N}_{char,e}$	mol/s	Flux molaire de char en entrée du gazéifieur (après transformation de la biomasse par pyrolyse)
$\dot{N}_{char,s}$	mol/s	Flux molaire de char en sortie du gazéifieur (dans le soutirage vers le combusteur)
\dot{N}_{comp}	mol/s	Flux molaire compensatoire de la phase émulsion vers la phase bulle
N_i	-	Nombre d'intervalles de mesure de pression différentielle en totalement remplies de solide fluidisé

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
N_{or}	-	Nombre d'orifices dans un distributeur à plaques perforées
N_R	-	Indice de dispersion, facteur caractéristique d'une population théorique de particules suivant le modèle de Rosin-Rammler
NS	-	Identifiant du compartiment (étage) supérieur du lit fluidisé dans le modèle dit de bulle-émulsion
P	Pa ou atm	Pression
P^*	Pa	Pression granulaire
P_{atm}	Pa	Pression atmosphérique
P_i	Pa ou atm	Pression partielle du constituant concerné
p_{ch}	-	Probabilité qu'une particule ait un rayon donné
p_{frag}	-	Probabilité qu'une particule se fragmente
q	s^{-1}	Coefficient d'échange des particules immergeables d'un mélange composite entre la phase émulsion et le sillage
Q	Nm^3/h	Débit de gaz
q_{eb}	s^{-1}	Coefficient de compensation utilisé pour conserver le minimum de fluidisation de la phase émulsion
Q_C	Nm^3/h	Débit volumique total d'air circulant dans le combusteur
Q_{CS}	Nm^3/h	Débit volumique sortant du cyclone du combusteur
$Q_{CS,traçage}$	Nm^3/h	Débit volumique sortant du cyclone du combusteur mesuré par la méthode du traçage à l'Hélium
$Q_{CS,compteur}$	Nm^3/h	Débit volumique sortant du cyclone du combusteur mesuré par un compteur à gaz
Q_D	Nm^3/h	Débit volumique d'air de fluidisation de la déverse
Q_g	Nm^3/h	Débit volumique de gaz
Q_G	Nm^3/h	Débit volumique d'air de fluidisation du gazéifieur
Q_{GS}	Nm^3/h	Débit volumique d'air sortant du cyclone du gazéifieur
Q_{He}	Nm^3/h	Débit volumique d'Hélium introduit dans le procédé
Q_I	Nm^3/h	Débit volumique d'air primaire, autrement dit de fluidisation du combusteur
Q_{II}	Nm^3/h	Débit volumique d'air secondaire, autrement dit d'entraînement du combusteur
Q_S	Nm^3/h	Débit volumique d'air de fluidisation du standpipe
Q_{St}	Nm^3/h	Débit volumique total d'air circulant dans le standpipe
Q_{tot}	Nm^3/h	Débit volumique total de gaz introduit dans le procédé
R	J/mol.K	Constante des gaz parfaits
R_{c0}	m	Rayon initial des particules de char
R_c	m	Rayon des particules de char
R_e	%	Taux de récupération d'énergie, soit le rapport entre l'énergie récupérée par la combustion du gaz incondensable produit par un kilogramme de biomasse et celle produite par combustion directe de la biomasse ($\times 100$)
Re	-	Nombre adimensionnel de Reynolds
Re_{fa}	-	Nombre adimensionnel de Reynolds particulaire évalué pour la vitesse de fluidisation apparente d'un mélange composite
Re_{fa}	-	Nombre adimensionnel de Reynolds particulaire évalué pour la vitesse de fluidisation complète d'un mélange composite
Re_{mf}	-	Nombre adimensionnel de Reynolds particulaire au minimum de fluidisation

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
Re_p	-	Nombre adimensionnel de Reynolds particulaire
R_g	$\text{kg}_{\text{gazsec}}/\text{kg}_{\text{biomasse sèche}}$	Ratio de gazéification : masse de gaz incondensable produite à partir d'un kilogramme de biomasse sèche
R_G	$\text{kg}_{\text{biomasse}}/\text{kg}_{\text{olivine}}$	Rapport massique biomasse/olivine dans un mélange composite
r_{VPG}	$\text{mol}/(\text{m}_{\text{ch}}^3 \cdot \text{s})$	Vitesse de la réaction de vapogazéification du char
r_{WGS}	$\text{mol}/(\text{m}_{\text{ol}}^3 \cdot \text{s})$	Vitesse de la réaction de Water Gas Shift
s	m	Hauteur sur laquelle la sortie gaz d'un cyclone est introduite dans la calandre cylindrique principale
S	m^2	Section droite d'une colonne
Sc	-	Nombre adimensionnel de Schmidt
S_C	m^2	Section droite du combusteur (pilote LGC)
S_{canne}	m^2	Section droite de la canne d'injection d'air secondaire du combusteur (pilote LGC)
S_G	m^2	Section droite du gazéifieur (pilote LGC)
Sh	-	Nombre adimensionnel de Sherwood
S_S	m^2	Section droite du standpipe (pilote LGC)
S_p	m^2	Surface spécifique d'une particule
S_{sonde}	m^2	Section droite de la sonde d'aspiration pour mesure de débit de solide (pilote LGC)
t	s, minutes ou h	Temps
t_C	s, minutes ou h	Temps de séjour des particules des particules dans le combusteur (pilote LGC)
t_G	s, minutes ou h	Temps de séjour des particules des particules dans le gazéifieur (pilote LGC)
t_f	s, minutes ou h	Temps final de l'expérience considérée
T	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température
T_A	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température de préchauffage de l'air d'entraînement introduit à la base du combusteur
T_B	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température de la biomasse introduite dans le gazéifieur
T_C	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température en tête du combusteur
T_g	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température de gaz dans le cyclone
T_G	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température du gazéifieur
T_{GdS}	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température de la fraction de gaz de synthèse « recyclé » pour être consommé dans le combusteur
T_V	$^{\circ}\text{C}$ ou $^{\circ}\text{K}$	Température de préchauffage de la vapeur de fluidisation du gazéifieur
U_{aspi}	m/s	Vitesse superficielle d'aspiration de l'air dans la sonde de mesure de débit local de solide (pilote LGC)
U_b	m/s	Vitesse réelle des bulles
$U_{b\infty}$	m/s	Vitesse d'une bulle isolée (sans interaction avec la paroi du réacteur)
U_D	m/s	Vitesse superficielle de fluidisation de la déverse (pilote LGC)
U_e	m/s	Vitesse superficielle de gaz dans la phase émulsion
U_E	m/s	Vitesse superficielle de gaz à l'entrée d'un cyclone
U_{EC}	m/s	Vitesse superficielle de gaz à l'entrée du cyclone combusteur

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
U_{EG}	m/s	Vitesse superficielle de gaz à l'entrée du cyclone gazéifieur
u_{eng}	m/s	Vitesse interstitielle du gaz à l'engorgement en entraînement pneumatique
U_{eng}	m/s	Vitesse superficielle d'engorgement en entraînement pneumatique
U_{fa_corr}	m/s	Vitesse superficielle apparente obtenue par corrélation
U_{fa_exp}	m/s	Vitesse superficielle apparente obtenue expérimentalement
U_{fc}	m/s	Vitesse superficielle complète de fluidisation d'un mélange composite de particules
U_{fc_corr}	m/s	Vitesse superficielle complète obtenue par corrélation
U_{fc_exp}	m/s	Vitesse superficielle complète obtenue expérimentalement
U_{fi}	m/s	Vitesse superficielle de fluidisation initiale d'un mélange composite de particules
U_g	m/s	Vitesse superficielle de gaz
U_G	m/s	Vitesse superficielle de fluidisation du gazéifieur (pilote LGC)
U_{gl}	m/s	Vitesse de glissement entre le gaz et les particules
U_I	m/s	Vitesse superficielle d'air primaire, autrement dit de fluidisation du combusteur (pilote LGC)
U_{II}	m/s	Vitesse superficielle d'air secondaire, autrement dit d'entraînement du combusteur (pilote LGC)
U_{mf}	m/s	Vitesse superficielle minimale de fluidisation
$U_{mf_média}$	m/s	Vitesse superficielle minimale de fluidisation du média fluidisé dans le cas d'un mélange composite de particules
U_{or}	m/s	Vitesse de gaz à travers un orifice du distributeur
U_p	m/s	Vitesse des particules
$U_{p,ch}$	m/s	Vitesse des particules de char
$U_{p,ol}$	m/s	Vitesse des particules d'olivine
U_t	m/s	Vitesse terminale de chute libre des particules
$U_{t,d10}$	m/s	Vitesse terminale de chute libre calculée à partir du diamètre caractéristique d_{10} de la distribution
$U_{t,3/2}$	m/s	Vitesse terminale de chute libre calculée à partir du diamètre caractéristique $d_{3/2}$ de la distribution
$U_{t,d50}$	m/s	Vitesse terminale de chute libre calculée à partir du diamètre caractéristique d_{50} de la distribution
$U_{t,d90}$	m/s	Vitesse terminale de chute libre calculée à partir du diamètre caractéristique d_{90} de la distribution
U_{tr}	m/s	Vitesse de transport des particules
U_S	m/s	Vitesse superficielle de fluidisation du standpipe
v_b	m ³	Volume occupé par une bulle
v	-	Nombre de tours réalisés par les particules dans un cyclone
V_b	m ³	Volume occupé par l'ensemble des bulles d'une couche fluidisée théorique
V_{ch}	m ³	Volume occupé par les particules de char dans un échantillon olivine/char
V_{ch}^i	m ³	Volume occupé par les particules de char de la classe i dans un échantillon olivine/char
V_e	m ³	Volume occupé par la phase émulsion d'une couche fluidisée

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
V_{mort}	m^3	Volume de solide non fluidisé et non pris en compte dans la perte de charge du lit fluidisé
v_n	m^3	Volume occupé par le nuage d'une bulle
V_n	m^3	Volume occupé par le nuage de l'ensemble des bulles d'une couche fluidisée théorique
V_{ol}	m^3	Volume occupé par les particules d'olivine dans un échantillon olivine/char
V_{ol}^i	m^3	Volume occupé par les particules d'olivine de la classe i dans un échantillon olivine/char
$V_{p, ch}$	m^3	Volume d'une particule de char
w	m/s	Vitesse de circulation des particules immergeables d'un mélange composite entre la phase émulsion et le sillage
\bar{X}	-	Fraction massique des particules flottables dans l'ensemble du lit
\bar{X}_b	-	Fraction massique des particules les moins fluidisables du mélange composite considéré
$X_{biomasse}$	-	Rapport entre la masse de particules de biomasse comprise dans un compartiment (tranche) du lit sur la masse totale de biomasse présente dans le système
X_{ch}^i	%	Fraction volumique des particules de char de la classe i dans un échantillon olivine/char
X_{cycl}	%	Distribution volumique des particules récupérées dans le cyclone
$X_{cycl, ch}$	%	Distribution volumique des particules de char récupérées dans le cyclone
$X_{cycl, ol}$	%	Distribution volumique des particules d'olivine récupérées dans le cyclone
$X_{éch}^i$	%	Fraction volumique des particules de la classe i dans un échantillon olivine/char, olivine et char confondus
X_f	-	Fraction massique de particules flottables dans le compartiment (tranche) i du lit
x_i	- ou %	Composition molaire des gaz, secs ou humides
X_i	%	Fraction massique des particules de la classe i de la distribution (correspondant à un diamètre d_{pi})
X_g	%	Taux de gazéification, soit le rapport entre nombres de moles de carbone gaz produit / biomasse introduite ($\times 100$)
X_{GdS}	%	Taux de recyclage du gaz de synthèse (fraction du gaz de synthèse produit introduit dans le combustible pour générer un apport énergétique)
X_H	%	Taux d'humidité de la biomasse introduite dans le système (calcul sur débit de biomasse humide)
x_{HGdS}	%	Taux d'humidité du gaz de synthèse consommé dans le combustible (calcul sur débit de gaz humide)
X_{ol}^i	%	Fraction volumique des particules d'olivine de la classe i dans un échantillon olivine/char
x_{O2out}	%	Excès d'oxygène en sortie du combustible, soit la fraction molaire d'oxygène dans les fumées de combustion.

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
X_s	%	Taux de char, soit le rapport entre nombre de moles de carbone char après gazéification / biomasse introduite ($\times 100$)
\bar{X}_s	-	Fraction massique des particules les plus fluidisables du mélange composite considéré
X_V	%	Taux de vapeur base humide, soit le rapport entre débits massiques introduits dans le procédé : vapeur d'eau / biomasse humide ($\times 100$)
X_{vap}	$\text{kg}_{\text{vapeur}}/\text{kg}_{\text{biomasse sèche}}$	Taux de vapeur base sèche, soit le rapport entre débits massiques introduits dans le procédé vapeur d'eau / biomasse sèche
X_{vapc}	$\text{kg}_{\text{vapeur}}/\text{kg}_{\text{biomasse sèche}}$	Taux de vapeur critique défini dans l'étude de l'équilibre thermodynamique du système comme le taux de vapeur base sèche correspondant à la consommation totale de carbone
Z	m	Altitude du point considéré (par rapport au distributeur du réacteur étudié, ou au distributeur du combusteur dans le cas de l'étude des réacteurs couplés)
Z_C	m	Altitude dans le combusteur par rapport au distributeur du combusteur
Z_G	m	Altitude dans le gazéifieur par rapport au distributeur du gazéifieur

LETTRES GRECQUES

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
α	-	Coefficient de correction pour la cinétique de la réaction de Water Gas Shift, évalué pour tenir compte de la faible activité catalytique de l'olivine due à sa faible surface spécifique
α_b	-	Facteur adimensionnel défini comme le rapport entre la vitesse de l'excès de gaz par rapport au minimum de fluidisation et la vitesse de gaz dans le sillage des bulles
α_C	-	Fraction volumique de char dans la phase solide (char + olivine)
α_n	-	Facteur adimensionnel évaluée à partir du rapport entre le diamètre de la bulle et de son nuage
β_{Ci}	-	Nombre d'atomes de carbone dans une molécule du constituant i
γ_b	-	Fraction volumique de solide dans la bulle
$\Gamma_{ch/ol}$	-	Rapport adimensionnel des volumes occupés par le char et l'olivine dans un échantillon char/olivine
δ_b	-	Facteur adimensionnel défini comme la vitesse de l'excès de gaz par rapport au minimum de et la vitesse réelle de la bulle
ΔH	m	Intervalle de hauteur
ΔH_S	m	Variation de la hauteur de solide en lit fixe dans le standpipe pendant une mesure de débit de circulation par la méthode batch (pilote LGC)
δ_{or}	m	Paramètre de maille des distributeurs
ΔP	Pa	Perte de charge ou différence de pression
$\Delta P_{cumulée}$	Pa	Perte de charge comprise entre la tête de l'unité et le point considéré
ΔP_{cycl}	Pa	Perte de charge d'un cyclone en présence de solide (mesuré ou calculé entre l'entrée et la sortie du gaz)
$\Delta P_{cycl, vide}$	Pa	Perte de charge d'un cyclone traversé par un courant gazeux uniquement (mesuré ou calculé entre l'entrée et la sortie du gaz)
ΔP_{cyclC}	Pa	Perte de charge du cyclone du combusteur
ΔP_{cyclG}	Pa	Perte de charge du cyclone du gazéifieur
ΔP_d	Pa	Perte de charge du distributeur
$\Delta P_{déverse}$	Pa	Différence de pression entre le bas et le haut de la déverse, autrement dit entre les jonctions avec le combusteur et le gazéifieur
ΔP_{dist}	Pa	Perte de charge du distributeur
ΔP_{dist_G}	Pa	Perte de charge du distributeur du gazéifieur
ΔP_{fixe}	Pa	Perte de charge du lit fixe
ΔP_i	Pa	Perte de charge du lit fluidisé sur l'intervalle de mesure de pression différentielle i
ΔP_{LF}	Pa	Perte de charge du lit fluidisé
ΔP_{LFS}	Pa	Perte de charge du lit fluidisé standpipe
$\Delta P_{non mesurée}$	Pa	Perte de charge non prise en compte par la mesure de perte de charge à la paroi d'un lit fluidisé

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
ΔP_{th}	Pa	Perte de charge théorique d'une couche fluidisée
ΔP_{totC}	Pa	Perte de charge totale du combusteur (entre la sortie du distributeur et l'entrée du cyclone)
ΔP_{totG}	Pa	Perte de charge totale du gazéifieur (entre la sortie du distributeur et l'entrée du cyclone)
Δt	s, minutes ou h	Intervalle de temps pendant lequel est effectuée une mesure
ε	-	Porosité (taux de vide), soit la fraction volumique de gaz dans le volume considéré (réacteur, lit de particules, tranche de lit)
ε_{ch}	-	Taux de présence de la phase solide composée des particules de char
ε_d	-	Porosités des distributeurs
ε_e	-	Porosité de la phase émulsion
ε_{eng}	-	Porosité à l'engorgement
ε_{fixe}	-	Porosité du lit fixe
ε_{LF}	-	Porosité du lit fluidisé
ε_{mf}	-	Porosité du lit fluidisé au minimum de fluidisation
ε_{ol}	-	Taux de présence de la phase solide composée des particules d'olivine
η_i	-	Efficacité du cyclone pour la classe i de particules
μ^0	J/mol	Potentiel chimique standard
μ_g	Pa.s	Viscosité dynamique du gaz
ξ_{cycl}	-	Coefficient de charge des séparateurs gaz/solide cyclones
ξ_{VPG}	%	Taux de conversion de la réaction de vapogazéification du char
$\xi_{VPG\ min}$	%	Taux de conversion minimum de la vapogazéification du char (Chapitre 1.2 : Modèle 0D)
ξ_{WGS}	%	Taux de conversion de la réaction de Water Gaz Shift
ρ_b	kg/m ³	Masse volumique des particules les moins fluidisables du mélange composite considéré
ρ_{ch}	kg/m ³	Masse volumique des particules de char
ρ_g	kg/m ³	Masse volumique du gaz
ρ_m	kg/m ³	Masse volumique d'un mélange composite de particules
ρ_p	kg/m ³	Masse volumique des particules
ρ_s	kg/m ³	Masse volumique des particules les plus fluidisables du mélange composite considéré
ρ_{sable_blanc}	kg/m ³	Masse volumique des particules de sable blanc
ρ_{ol}	kg/m ³	Masse volumique des particules d'olivine
ρ_{vrac}	kg/m ³	Masse volumique des particules en vrac
τ_a	%	Taux d'attrition apparent défini comme le rapport entre la masse de particules éluées et l'inventaire initial
τ_{ch}	s	Temps de séjour des particules de char dans le combusteur
τ_g	s	Temps de séjour du gaz dans le lit fluidisé
τ_p	s	Temps de séjour optimal des particules de char pour obtenir un taux de conversion de vapogazéification donné
v_a	g/(kg _{inventaire} .h)	Vitesse d'attrition apparente
ϕ	°	Angle interne de friction (facteur pour l'approche Euler-Euler)

NOM	UNITÉ	DESCRIPTION
$\phi_{orifice}$	m	Diamètre d'ouverture du diaphragme disposé perpendiculairement au flux dans le standpipe (pilote LGC)
φ	-	Facteur de forme des particules
χ	-	Flux adimensionnel gaz solide défini comme le rapport entre les flux massiques surfaciques solide et gaz

ABRÉVIATIONS

NOM	DÉSIGNATION
ADEME	Agence De l'Environnement et de la Maîtrise d'Énergie
AISI-316 L	Classe d'acier inoxydable (X2CrNiMo17-12)
AMI	Appel à Manifestation d'Intérêt
CALMIP	Centre Interuniversitaire de Calcul de Toulouse
CEA	Commissariat à l'Énergie Atomique
CFD	Computational Fluid Dynamics
CHISA	International Congress of Chemical and Process Engineering
CHP	Combined Heat and Power
CIRAD	Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement
CNRS	Centre Nationale de la Recherche Scientifique
CTP	Centre Technique du Papier
DNS	Direct Numerical Simulation
DPS	Discrete Particle Study
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
ENSIACET	École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques
FCBA	Institut technologique Forêt, Cellulose, Bois construction, Ameublement
FFT	Fast Fourier Transformations
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidized Bed
FT	Fischer-Tropsch
GaBi	Gazéification de Biomasse (Logiciel de simulation 1D)
GdS	Gaz de Synthèse
GmbH	Gesellschaft mit beschränkter Haftung (type d'entreprise autrichienne)
HR-120	Alliage inoxydable de la société Haynes®
LES	Large Eddy Simulation
LFC	Lit Fluidisé Circulant
LFL	Lit Fluidisé Laboratoire
LFP	Lit Fluidisé Pilote
LGC	Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse
LSGC	Laboratoire des Sciences du Génie Chimique de Nancy
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MFIX	Multiphase Flox with Interfase eXchanges
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur
PCF	Plan de Circulation des Fluides
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur
PMMA	Polyméthacrylate de méthyle
PPI	Plan Pluriannuel d'Investissement
PVC	Polychlorure de Vinyle
RAPSODEE	Centre de Recherche d'Albi en Génie des Procédés du Solide Divisé, de l'Énergie et de l'Environnement
R&D	Recherche et Développement
SS 310	(ou 310SS, ou AISI 310) Classe d'acier inoxydable (X12CrNiSi25-20)

NOM	DÉSIGNATION
TENERRDIS	Technologies Énergies Nouvelles Énergies Renouvelables Rhône-Alpes, Drôme, Isère, Savoie
TDH	Transport Disengaging Height
UCCS	Unité de Catalyse et Chimie du Solide de Lille
UCFF	Union de la Coopération Forestière Française
VPG	Vapogazéification
WGS	Water Gas Shift

INTRODUCTION GÉNÉRALE

PRÉAMBULE

Les travaux présentés dans ce mémoire, réalisés au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse (LGC) sous la direction du Professeur Mehrdji Hemati, sont inclus dans le cadre du Projet européen GAYA, lui-même coordonné par GDF SUEZ, associant onze centres de recherche européens (dix centres français et un autrichien) et soutenu financièrement par l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie). Le projet GAYA a pour objectif de démontrer à l'échelle pré-industrielle la validité technique, économique, environnementale et sociétale, de la filière de production de biocarburants gazeux par voie thermochimique.

Cette introduction générale a pour objectif de présenter, dans un premier temps, les problématiques soulevées par le projet GAYA telles qu'elles sont décrites dans l'Appel à Manifestations d'Intérêt (AMI) décrivant le projet. L'accent sera mis dans cette partie sur le contexte économique et technique des choix définis par ce projet, ainsi que sur les tâches du projet incombant au LGC.

À la fin de cette partie, le procédé sélectionné comme référence de ce projet, à savoir l'unité de vapogazéification de biomasse en lit fluidisé circulant (ou Fast Internally Circulating Fluidized Bed, FICFB) sera décrit en insistant sur les problématiques de la partie réactive, concernée par l'ensemble des tâches du LGC.

Enfin, nous détaillerons le plan général des travaux présentés dans ce mémoire.

1. PROJET GAYA : CONTEXTE ET ENJEUX

Dans un contexte de développement accéléré des énergies renouvelables, la conversion thermochimique de la biomasse par gazéification représente actuellement l'une des voies de valorisation les plus prometteuses au regard des 30 Mtep/an disponibles en France pour l'énergie. Fortement développée dans les années 80 à partir de charbon minéral, l'adaptation de la filière technologique à la biomasse se heurte actuellement à plusieurs verrous technologiques. Le manque d'opération de démonstrations industrielles dans le domaine de la gazéification de biomasse aboutit notamment en France à une stagnation de la filière. Ce constat est d'autant plus problématique que la France, à travers l'Union Européenne, s'est engagée à atteindre à brève échéance des objectifs de production très ambitieux de biocombustibles et d'électricité « verte ». Disposant de rendements élevés et de modes de valorisation diversifiés (électricité « verte », biométhane, biocarburants, hydrogène « vert »), la voie thermochimique dispose de nombreux atouts pour peser dans le paysage énergétique de demain et constituer une alternative crédible aux énergies fossiles. Cependant, des efforts de recherche et développement restent encore nécessaires avant que cette filière prometteuse n'atteigne la maturité technologique et économique indispensable à son émergence à l'échelle industrielle.

Dans une optique de valorisation multi-énergétique décentralisée à hauts rendements, les procédés en lit fluidisé présentent d'excellents atouts au regard des enjeux technico-économiques de la filière. La gazéification de biomasse étant étudiée depuis de nombreuses années à l'échelle du laboratoire, nous disposons aujourd'hui d'un certain nombre de briques fondamentales nous permettant de passer à la pré-industrialisation. Cette étape nécessite néanmoins la mise au point d'outils de simulation du comportement de la biomasse dans le réacteur. Ces outils, que nous proposons de développer dans le cadre du projet GAYA,

permettront d'appuyer en parallèle l'optimisation des systèmes existants et la conception et l'optimisation de procédés innovants, performants et rentables.

1.a. Contexte économique, social et réglementaire

Dans le cadre du protocole de Kyoto et en application de la directive européenne 2001/77/CE [Parlement (2001)], la France s'était engagée à porter son taux d'énergies renouvelables produites à 15% d'ici 2010. L'état des lieux des énergies renouvelables en Europe à fin 2006 [Observer (2007)] met en évidence qu'il sera difficile d'atteindre les objectifs européen (< 10% en 2006 pour 20% en 2020) et français (12,38% à fin 2006 pour 20% en 2020). Si l'effort à fournir pour s'approcher de ses engagements reste important, la France doit s'appuyer sur un atout majeur : la biomasse.

1.b. Place de la ressource biomasse dans le contexte énergétique

De par sa capacité à réaliser le recyclage, la captation et le stockage du CO₂, la biomasse est une source d'énergie renouvelable conduisant à un bilan de gaz à effet de serre quasi-nul lors de sa valorisation énergétique. Compte tenu de l'augmentation de l'impact sur l'environnement de l'activité humaine et de la raréfaction progressive des ressources fossiles, la biomasse revêt aujourd'hui une importance croissante. En France, sur un potentiel mobilisable d'environ 30 Mtep/an, la consommation énergétique de biomasse s'établit à 9,6 Mtep/an, soit 4,7 % de la consommation énergétique nationale, évaluée à 212,5 Mtep/an. En Europe, la part biomasse représentait environ 45 Mtep/an en 1995, et elle devait atteindre 135 Mtep/an en 2010, d'après les objectifs fixés dans le Livre Blanc européen [Commission (1997)]. Dans le domaine du transport, la France dépend à 98% de carburants d'origine fossile et s'était donnée comme objectif d'atteindre une part de 7% de biocarburants d'ici 2010. Pour atteindre ces objectifs, il convient de développer à l'échelle nationale et européenne de véritables filières de valorisation énergétique de la biomasse.

Les tarifs du plan pluriannuel d'investissement [PPI (2008)] sur l'électricité « verte » devraient permettre de relancer efficacement la filière. Ce plan préconise entre autres, des objectifs de production ambitieux avec une augmentation de la puissance cumulée des installations de production d'électricité à partir de biomasse de 200 à 600 MWe. Le respect de ces exigences implique un effort considérable dans le développement et l'amélioration de l'efficacité des technologies de production d'électricité à partir de biomasse.

1.c. Transformation thermochimique

Face à la nécessité grandissante d'améliorer l'efficacité énergétique des moyens de production d'énergie « verte », la gazéification de biomasse apparaît actuellement comme une solution technologique prometteuse. Elle ouvre la possibilité de passer d'une mono-valorisation thermique de la ressource, en combustion, à une conversion thermochimique à haut rendement énergétique permettant de produire un gaz de synthèse riche en H₂, CO et CH₄ valorisable sous de multiples formes (électricité, chaleur, méthane, biocarburants, hydrogène...) après une transformation ultime (oxydation complète ou transformation catalytique).

1.c.i. Principe

La gazéification, d'un point de vue purement fondamental, se décrit comme une réaction endothermique hétérogène entre le carbone (C) contenu dans le solide et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau (H₂O) ou du dioxyde de carbone (CO₂). Industriellement, l'objectif est de favoriser les réactions susceptibles de produire le gaz combustible ultime. Pour ce faire, il faudra préalablement ou simultanément générer les réactifs nécessaires à ces réactions, à savoir le char très concentré en carbone et les oxydants (CO₂ et H₂O).

Dans les procédés de gazéification, le char est produit par des réactions de pyrolyse qui correspondent à la décomposition thermique de la biomasse sous l'action principale de la chaleur et en l'absence d'agents oxydants (H₂O, CO₂, O₂). Le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) du gaz de synthèse obtenu varie classiquement de 3,5 à 12,5 MJ/Nm³ selon sa composition et sa dilution par des gaz inertes (azote et dioxyde de carbone) qui dépendent essentiellement des agents de gazéification utilisés et des technologies mises en œuvre. Les procédés de vapogazéification en lits fluidisés permettent d'atteindre les valeurs hautes de PCI. Cette augmentation substantielle s'explique notamment par la production d'un gaz de synthèse contenant une proportion élevée de méthane (≈ 10 %). Cette particularité rend ces procédés bien adaptés à une valorisation de types cogénération ou méthanation.

La qualité requise sur la composition du gaz de synthèse constitue un verrou contraignant pour sa valorisation optimale à l'issue de la gazéification. La proportion de CO et d'H₂ est un paramètre essentiel pour des applications catalytiques de type Fischer-Tropsch (H₂/CO_{optimal} ≈ 2) ou de méthanation (H₂/CO_{optimal} ≈ 3). La présence d'autres espèces, telles que le méthane, peut représenter un atout dans le cas de la méthanation ou un problème majeur dans le cas du Fischer-Tropsch (baisse de rendement matière). La présence de composés organiques (« goudrons ») et inorganiques (sels, métaux lourds...) à des teneurs variables est presque systématique et pose de nombreux problèmes en aval, quelle que soit la voie de valorisation retenue.

1.c.ii. Les procédés de gazéification

Les techniques de gazéification de la biomasse sont à la fois complexes et variées. Elles font appel à un savoir-faire qui manque encore de recul sur le plan scientifique et technique. Elles sont de deux types : les lits fixes et les lits fluidisés.

On assiste aujourd'hui à une situation où les installations de gazéification de petite puissance sont quasiment toutes tournées vers le lit fixe à co-courant et les unités de grosses puissances vers le lit fluidisé. La figure 1 illustre ce constat et précise les plages de puissances escomptables en fonction du type de procédé. Les procédés actuellement commercialisés restent néanmoins très perfectibles et pour la quasi majorité d'entre eux, centrés sur des lits fixes à co-courant. Même si cette technologie permet de limiter le niveau de goudrons dans les gaz, elle est très peu flexible sur la nature de la biomasse.

Encore loin d'atteindre la maturité des lits fixes mais disposant de potentialités plus prometteuses, les lits fluidisés concentrent actuellement une grande partie des efforts de recherche. Ces procédés présentent des avantages techniques et économiques majeurs par rapport aux lits fixes et apparaissent plus pertinents dans le cadre d'une valorisation du gaz de synthèse en cogénération (PCI du gaz élevé) ou en production catalytique de bio-méthane.

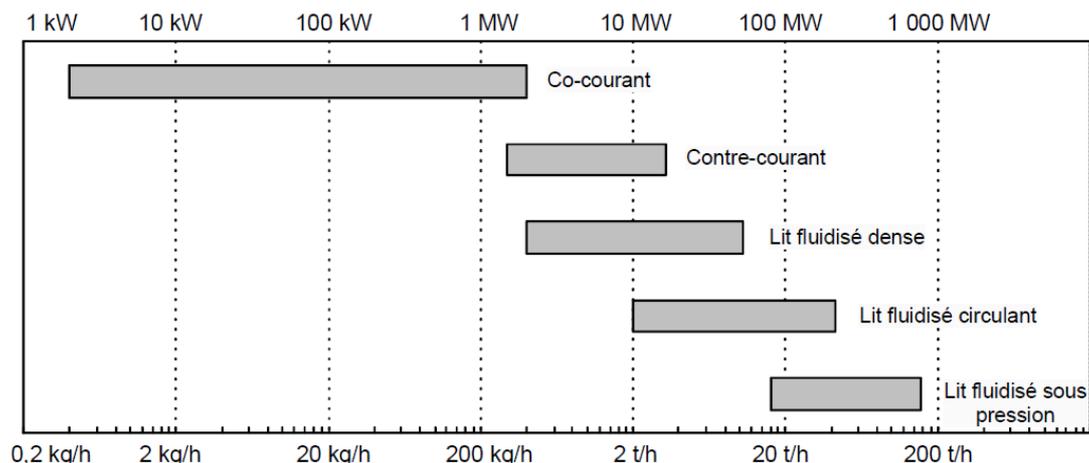


Figure 1 - Classification des procédés de gazéification par plage de puissance [Rensfelt (2001)]

1.c.iii. L'innovation technologique en gazéification

Deux visions industrielles complémentaires émergent actuellement sur la filière thermochimique :

- ★ la gazéification en lit fluidisé très haute température (>1200°C) avec une valorisation du gaz de synthèse en Fischer-Tropsch (FT) en biocarburants liquides,
- ★ la gazéification en lit fluidisé haute température (800 - 950°C) avec une valorisation soit en cogénération, soit en production de Gaz Naturel « vert » ou en production de mélanges méthane/hydrogène « verts ».

La filière FT est actuellement centrée sur des procédés très haute température destinés à produire un gaz riche en H₂ et CO, dépourvu de méthane et d'espèces condensables telles que les « goudrons ». Ces procédés de gazéification sont généralement de type lits entraînés sous pression et fonctionnent à des températures supérieures à 1200 °C.

Les procédés à plus basse température en lit fluidisé (800 - 950°C) permettent de conserver le méthane produit à l'issue de la gazéification, tout en éliminant partiellement les « goudrons » formés et les autres espèces indésirables par reformage catalytique complété par un lavage à froid. La présence d'une proportion élevée de méthane (>10%) permet d'obtenir un gaz de synthèse dont le PCI élevé ($\approx 12,5 \text{ MJ/Nm}^3$) est valorisable aisément en cogénération. Le rapport H₂/CO élevé (> 2) associé à la production importante de méthane au cours de la gazéification rend également particulièrement attractive une valorisation ultérieure en méthanation. Les modes de valorisation en cogénération et méthanation apparaissent donc très complémentaires et permettent de capitaliser le savoir-faire et l'expérience acquise sur la gazéification de biomasse en lit fluidisé avec un ajustement adéquat de l'étape de purification du gaz de synthèse.

1.d. Projet GAYA : Biocarburants de 2^{ème} génération

Le développement des énergies renouvelables et de la biomasse en particulier, est un enjeu majeur que le projet GAYA souhaite transformer en relais de croissance pour la France et l'Europe, par la création, d'une filière innovante et performante de production de bio-méthane à partir de gazéification de biomasse.

Ce projet est soutenu financièrement par l'ADEME. Il est labellisé par le pôle de compétitivité TENERDIS (Technologies Énergies Nouvelles Énergies Renouvelables Rhône-Alpes, Drôme, Isère, Savoie).

1.d.i. Objectifs à long terme

A l'horizon 2015, les finalités du projet sont les suivantes :

- ★ Créer une filière fiable, rentable et à haut rendement énergétique, de production de bio-méthane, commercialisable en tant que biocarburant ou combustible gazeux et transportable via le réseau de gaz naturel.
- ★ Garantir sur l'ensemble de la chaîne de production que cette filière innovante s'inscrit dans une perspective de valorisation durable de la biomasse, dans les meilleures conditions sociales et environnementales, notamment vis-à-vis des autres filières utilisatrices de biomasse.

Le projet repose sur la construction et l'exploitation d'une plate-forme de démonstrateurs sur l'ensemble de la filière de production de bio-méthane (chaîne d'approvisionnement en biomasse, gazéification, traitement du gaz en amont de la méthanation, méthanation, mise aux spécifications du bio-méthane produit). Cette plate-forme de démonstrateurs, unique en Europe, associée à un programme de Recherche et Développement (R&D) sur 7 ans, permettra de fédérer les acteurs à l'échelle française et européenne, agira comme catalyseur des compétences et facilitera ainsi la dissémination des connaissances.

Un programme de R&D a été construit, intégrant l'ensemble des problématiques de la filière : influence de la biomasse et de son pré-traitement, développement, optimisation et modélisation de procédés de gazéification et de méthanation, valorisation du bio-méthane.

Ce projet s'inscrit plus globalement au sein d'un projet de construction d'une plate-forme de recherche et de pré-industrialisation de la gazéification de biomasse et des valorisations associées.

1.d.ii. Débouchés envisagés

GDF SUEZ poursuit une politique volontariste dans les énergies renouvelables, en affichant un objectif de produire 20% de son électricité à partir de ressources renouvelables à l'horizon 2012. Dans ce contexte, la gazéification de la biomasse représente une voie à part entière pour répondre à court terme sur la production d'électricité et de chaleur « vertes » puis, à moyen terme, sur la production de Gaz Naturel « vert » injectable dans les réseaux de distribution.

Dans une optique de diversification des modes de valorisation énergétique de la biomasse à différentes échéances (en fonction de l'évolution du marché et de la maturité des technologies associées les débouchés envisagés sont les suivants (Figure 2) :

- ★ **À court terme** : valorisation en cogénération d'électricité et de chaleur « vertes » auprès d'un industriel ou d'une collectivité.
- ★ **À moyen terme** : valorisation en méthanation catalytique pour la production de Gaz Naturel « Vert ».
- ★ **À plus long terme** : valorisation en production d'Hythane (mélanges Bio-hydrogène/méthane).

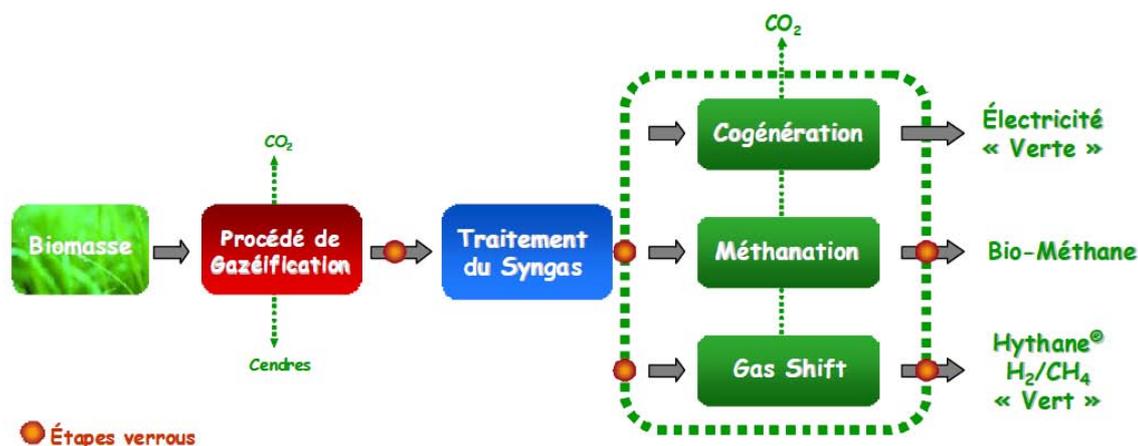


Figure 2 – Représentation schématique de la filière du bio-méthane et des débouchés possibles pour la filière de la valorisation de la biomasse

1.d.iii. Acteurs

Le projet, coordonné par GDF SUEZ, associe onze partenaires :

- ★ GDF SUEZ,
- ★ Renewable Power Technologies Umwelttechnik GmbH (Repotec),
- ★ Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA),
- ★ Centre de Coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD),
- ★ Centre Technique du Papier (CTP),
- ★ Institut Technologique Forêt, Cellulose, Bois Construction, Ameublement (FCBA),
- ★ Laboratoire des Sciences du Génie Chimique, Nancy (LSGC),
- ★ Centre de Recherches d'Albi en Génie des Procédés du Solide Divisé, de l'Énergie et de l'Environnement (RAPSODEE),
- ★ Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS),
- ★ Union de la Coopération Forestière Française (UCFF),
- ★ Laboratoire de Génie Chimique (LGC).

1.d.iv. Répartition du projet par Lots

Le projet GAYA est articulé autour de 6 Lots, présentés ici à titre indicatif :

- ★ Lot 1 : Gestion du projet,
- ★ Lot 2 : Évaluation de la filière biomasse,
- ★ Lot 3 : Modélisation, conception et démonstration d'un procédé innovant de gazéification dédié à la méthanation,
- ★ Lot 4 : Modélisation, conception et démonstration d'un procédé innovant de méthanation,
- ★ Lot 5 : Intégration et optimisation énergétique sur l'ensemble de la filière,
- ★ Lot 6 : Communication, réglementation et dissémination des connaissances.

2. TRAVAUX DU LGC

Contrairement à la filière Fischer-Tropsch dont les coûts d'investissement élevés nécessitent des installations de tailles importantes pour être amortis, les voies de valorisation décentralisées sont particulièrement bien adaptées à des installations de plus petites dimensions pour lesquelles il devient possible d'améliorer le bilan environnemental par la

valorisation de la « chaleur verte » produite et en limitant la problématique de l'approvisionnement en biomasse. Dans ce contexte, les procédés de gazéification en lit fluidisé apparaissent comme les plus ouverts et les plus adaptés (niveau de température et de pression, flexibilité de l'entrant, production de méthane...) au regard des modes de valorisation à court et moyen terme envisagés.

Cependant, le développement industriel des filières de gazéification en France est encore soumis à la levée de nombreux verrous, dont celui de la compréhension fine des phénomènes mis en jeu dans les réacteurs à lit fluidisé. Dans les conditions de lit fluidisé, la conversion du solide est conditionnée par la combinaison de plusieurs phénomènes : cinétique chimique, transferts thermiques et massiques, phénomènes hydrodynamiques et mécaniques spécifiques aux lits fluidisés et par les caractéristiques de la biomasse. C'est la raison pour laquelle l'expérience du LGC dans les phénomènes conditionnant les lits fluidisés a été sollicitée pour ce projet.

2.a. Choix du procédé : FICFB

Le Procédé de gazéification sélectionné par GDF SUEZ en adéquation avec la filière bio-méthane est le procédé de gazéification en lit fluidisé circulant ou **FICFB** (Fast Internal Circulating Fluidised Bed). Il est développé par la société de Repotec® et a fait ses preuves au travers de démonstrateurs industriels (Güssing, Autriche et Cégaz, France).

La voie thermochimique de valorisation de la biomasse est caractérisée par une contrainte importante vis-à-vis de l'utilisation de la vapeur d'eau comme agent de gazéification. En effet, les réactions de pyrolyse et de vapogazéification sont globalement endothermiques. Si un réacteur à lit fluidisé simple rend possible un excellent contact entre les phases solide (média fluidisé, biomasse, char) et gaz (vapeur et gaz de synthèse), il ne permet pas d'apporter l'énergie nécessaire pour pérenniser les réactions mises en jeu lors de la gazéification. Pour contourner ce problème, plusieurs solutions existent : l'apport d'énergie extérieure via un réseau d'échange thermique à la paroi ou au sein du lit fluidisé (coût énergétique important), l'utilisation de l'air ou d'un mélange air/vapeur comme agent de gazéification pour permettre la combustion d'une partie de la biomasse (pollution du gaz de synthèse importante par l'azote et les oxydes d'azote), ou encore l'utilisation d'un mélange oxygène/vapeur (surcoût pour l'obtention d'oxygène pur).

La solution d'ingénierie retenue par Repotec® repose sur les propriétés combustibles du résidu carboné produit par la réaction de pyrolyse (char), et réside dans la circulation des particules entre une zone endothermique de gazéification et une zone exothermique de combustion (Figure 3.a).

Le choix d'un lit fluidisé circulant (Figure 3.b) autorise le soutirage en continu des particules de média fluidisé et de char du lit fluidisé du réacteur de gazéification (gazéifieur), pour les introduire dans un réacteur permettant la combustion des particules de char (combusteur). Le mélange char/olivine est alors entraîné par de l'air, et l'énergie générée lors de la combustion des particules de char le long du combusteur est transmise successivement au gaz puis aux particules de média fluidisé (qui ne sont pas consommées lors de la combustion). Les particules de média ainsi chauffées sont séparées en tête du combusteur pour être réintroduites dans le lit fluidisé du gazéifieur, et ainsi répondre à la demande en énergie au niveau du gazéifieur.

Le procédé mis en place, appelé lit fluidisé circulant, permet ainsi le transfert d'énergie via la circulation des particules de média fluidisé, qui sont donc également considérées comme un média caloporteur. Le terme français de Lit Fluidisé Circulant (LFC)

sera préféré à son équivalent anglais FICFB, bien qu'il s'agisse ici d'un seul et même concept.

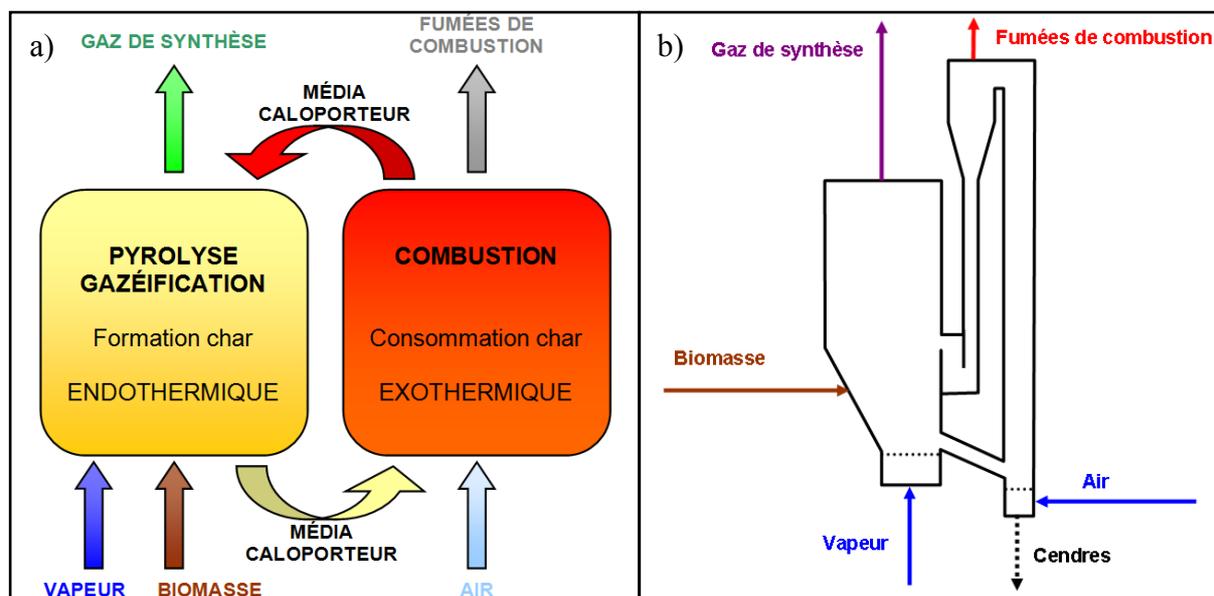


Figure 3 – Représentation schématique des réacteurs de gazéification et de combustion du FICFB de Repotec
 a) Réacteurs b) Phénomènes mis en jeu

2.b. Tâches du LGC

Les travaux du LGC concernant la gazéification de biomasse en lit fluidisé ont débuté dès octobre 2008, juste après le dépôt du projet GAYA. Ces travaux concernent exclusivement le lot 3, qui concerne la création d'une base expérimentale et de modèles phénoménologiques, et plus particulièrement le sous-lot 3.3. Ce sous-lot est divisé en deux tâches :

- ★ Tâche 3.3.1 : Conception des outils d'aide à l'industrialisation (modélisation et simulation) du procédé de gazéification, soit l'acquisition des données de base phénoménologiques, le développement des modèles et leur intégration dans des outils simples.
- ★ Tâche 3.3.2 : Définition des règles de design du procédé de gazéification, soit la détermination des préconisations à la conception, l'établissement des règles de design et l'extrapolation des réacteurs et des procédés.

Les modèles phénoménologiques à réaliser dans la Tâche 3.3.1 seront destinés à appuyer l'amélioration, la conception et l'optimisation de ces procédés. L'objectif de ce travail est pour cela d'atteindre une compréhension plus fine du comportement du lit fluidisé pendant la gazéification par le couplage d'une approche expérimentale et numérique sur deux échelles d'observation : la particule isolée et le lit fluidisé.

La figure 4 permet de visualiser le contexte de recherche et de développement dans lequel s'inscrivent les travaux du LGC. En ce qui concerne les travaux présentés dans ce document, l'expertise du LGC dans le comportement des procédés à lits fluidisés a été mise au service de l'étude des phénomènes découplés évoqués dans la figure 4, tant vis-à-vis des réactions (gazéification) que des phénomènes hydrodynamiques (attrition).

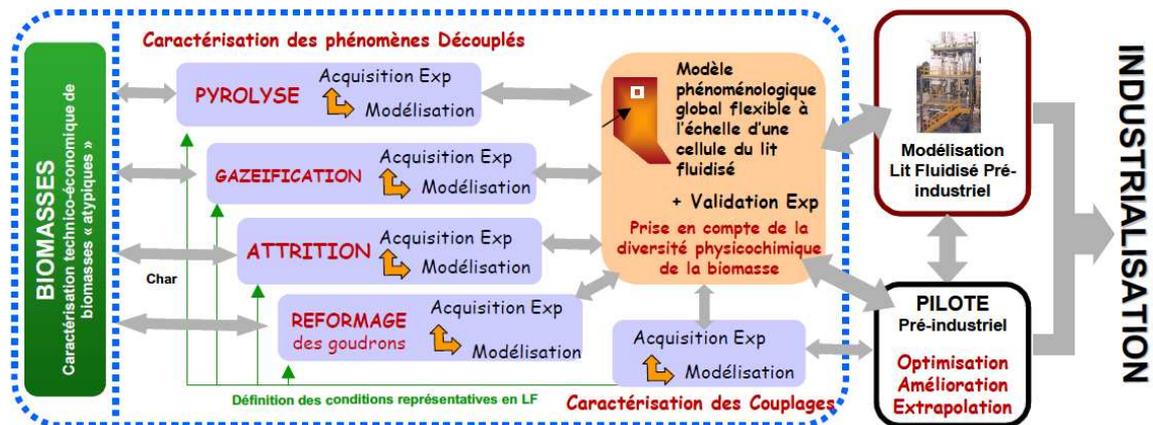


Figure 4 – Représentation schématique des phénomènes principaux découplés pour être étudiés dans le cadre du projet GAYA

2.c. Plan général des travaux

Ce document a été rédigé dans le but de rendre possible la lecture de chacun de ses chapitres de manière isolée. Pour clarifier la présentation générale, les annexes et la bibliographie complète ont tout de même été regroupées à la fin de ce document.

Les travaux présentés dans ce document sont divisés en deux grandes parties portant sur les outils théoriques de modélisation et de simulation d'une part et sur les travaux expérimentaux d'autre part.

La **Partie 1** comporte une introduction décrivant l'état de l'art de la modélisation de la gazéification de biomasse en lit fluidisé, et quatre chapitres portant sur les différents modèles réalisés et/ou étudiés dans le cadre de ce projet :

- ★ **Chapitre 1.1** : Approche de la gazéification par **équilibre thermodynamique**. Le but de cette partie est d'étudier de manière systématique l'influence des conditions opératoires (température, pression, pression partielle d'eau, nature de la biomasse) sur l'équilibre thermodynamique d'un système fermé constitué initialement de biomasse et d'eau, en considérant cet équilibre comme limite du système réel. Ce chapitre a fait l'objet d'une publication dont la version française est présentée dans ce document après en avoir homogénéisé la forme. L'article publié est présenté en fin de ce document (avant la bibliographie).
- ★ **Chapitre 1.2** : Modélisation de la zone réactive du procédé via l'écriture de ses bilans matière et enthalpique (**modèle 0D**). L'objectif est de réaliser un outil simple permettant d'évaluer rapidement mais avec fiabilité le comportement des réacteurs, et plus particulièrement de déterminer l'ensemble des paramètres capables d'assurer ou de perturber l'équilibre thermique entre le gazéifieur et le combusteur.
- ★ **Chapitre 1.3** : Réalisation d'un **modèle bulle-émulsion** permettant de simuler le comportement du lit fluidisé de gazéification, en mettant l'accent sur l'influence du régime hydrodynamique de bullage au sein du lit fluidisé. Ce modèle est basé sur l'estimation de l'évolution de la taille des bulles le long du réacteur et sur les échanges de matière à l'interface entre la phase bulle et la phase émulsion, constituée de la phase solide et du gaz nécessaire pour la mettre en état de fluidisation.
- ★ **Chapitre 1.4** : Modélisation par **bilan de population** de l'évolution de la distribution de taille des particules de char lors de la gazéification. Les précédents chapitres ont en effet mis en lumière l'importance de la taille de ces particules sur

la cinétique de vapogazéification du char et sur la production de gaz de synthèse. Ce modèle a donc été réalisé à partir d'une discrétisation de la distribution de taille par tranches, et en tenant compte des phénomènes de réaction, d'envol, ainsi que d'alimentation et de soutirage de particules pour estimer l'évolution temporelle de la taille des particules de chacune de ces tranches.

Remarque : dans le cadre de ce projet, le post-doctorant **M. Nicolas Reuge** a également travaillé sur la modélisation du gazéifieur par **CFD Euler-Euler 2D et 3D**. Ce travail étant porté essentiellement sur l'étude des phénomènes de mélange et de ségrégation, il est présenté dans ce document dans le chapitre 2.4 consacré à l'étude de ces phénomènes.

La **Partie 2** regroupe l'ensemble des travaux expérimentaux réalisés dans le cadre du projet GAYA. Elle est organisée autour de quatre chapitres. Précisons que l'étude bibliographique réalisée pour cette partie est répartie par chapitre, en fonction du phénomène étudié.

- ★ **Chapitre 2.1 : Design et caractérisation du pilote.** La description de l'ensemble des caractéristiques du lit fluidisé circulant pilote dimensionné et construit par le LGC est présentée. Dans le but de répondre aux exigences fixées par la tâche 3.3.2 du projet Gaya, l'ensemble des règles de design utilisées lors de la conception sont regroupées dans les annexes de ce document.
- ★ **Chapitre 2.2 : Étude hydrodynamique du lit fluidisé circulant LGC.** L'objectif de cette partie est de mieux comprendre les phénomènes hydrodynamiques mis en jeu lors de la circulation des particules au sein du pilote. Ce travail vise en parallèle à isoler les paramètres clés permettant le contrôle du débit de circulation de particules.
- ★ **Chapitre 2.3 : Phénomènes d'attrition et d'élutriation.** Cette étude a été réalisée pour évaluer la modification de taille des particules de média et de char en lit fluidisé et en lit fluidisé circulant. Les objectifs sont de déterminer les phénomènes responsables de cette modification de taille, de définir les méthodes de mesure adéquates pour quantifier ces phénomènes, et d'évaluer les cinétiques d'attrition et d'élutriation à température ambiante.
Cette étude a été rendu possible grâce à la participation aux travaux expérimentaux de M. Harold Maffre, qui a réalisé ou participé à l'ensemble des essais réalisés.
- ★ **Chapitre 2.4 : Phénomènes de mélange et ségrégation.** Les particules constituant le mélange présent au sein du lit fluidisé du gazéifieur (média fluidisé, biomasse et char) diffèrent de par leurs tailles et distributions de taille, leurs masses volumiques et leurs formes. Une répartition hétérogène des solides dans ce mélange étant identifiée comme la source de dysfonctionnements du réacteur, l'étude des phénomènes de mélange et de ségrégation a été réalisée pour déterminer les conditions opératoires permettant d'assurer un mélange satisfaisant pour la gazéification de biomasse. En parallèle, la modélisation CDF 2D et 3D de ces phénomènes a été réalisée et comparée aux résultats expérimentaux par M. Nicolas Reuge grâce à un modèle de type Euler-Euler.
Ce dernier chapitre, réalisé en supplément des tâches incombant au LGC, est le fruit des efforts communs de différents membres de l'équipe à savoir M. Harold Maffre, M. Renaud Ansart, M. Pierre-Etienne Huot-Marchand et M. Nicolas Reuge.

PARTIE 1
SIMULATION DES RÉACTIONS DE
VAPOGAZÉIFICATION EN LITS FLUIDISÉS
CROISÉS

INTRODUCTION ET ÉTAT DE L'ART

TABLE DES MATIÈRES :

INTRODUCTION.....	3
1. TYPES DE MODÈLES EXISTANTS.....	4
2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
2.a. Les modèles d'équilibre thermodynamique	5
2.b. Les modèles 0D.....	7
2.c. Les modèles 1D.....	7
2.c.i. Les modèles d'assemblages de bulles	7
2.c.ii. Les modèles de bilan de population	8
2.d. Les modèles CFD Euler-Euler (2D et 3D).....	9
CONCLUSION.....	9

INTRODUCTION

D'importants efforts ont été déployés depuis plusieurs décennies afin de modéliser le comportement des réacteurs à lits fluidisés utilisés pour effectuer des réactions catalytiques ou des réactions gaz/solide. Toutefois, l'établissement de modèles qui doivent tenir compte de la structure hydrodynamique complexe des réacteurs et notamment de la présence de bulles et de leurs conséquences sur le contact entre le gaz et les particules solides, se heurtent à de nombreuses difficultés. L'extrapolation des réacteurs de ce type reste encore un exercice périlleux, et l'étape d'expérimentation sur pilote est préférable avant le développement d'un procédé à l'échelle industrielle.

En ce qui concerne la simulation de procédés de gazéification en Lit Fluidisé Circulant (LFC), les phénomènes deviennent encore plus difficiles à modéliser, puisqu'ils doivent prendre en compte des phénomènes complexes supplémentaires :

- ★ La phase solide est multi-constituants. Elle regroupe des particules solides de propriétés radicalement différentes (masse volumique, taille et distribution de taille). C'est le cas du mélange biomasse/char/média caloporteur dans le réacteur de gazéification, et du mélange char/média caloporteur dans le réacteur de combustion. Une bibliographie à ce propos est présentée dans le chapitre 2.4, page 245.
- ★ Les réactions ont des temps caractéristiques très différents, à l'instar de la pyrolyse, très rapide devant les réactions de gazéification (temps caractéristiques de quelques secondes contre plusieurs minutes).
- ★ Les réactions en phase solide (gazéification et combustion de char) provoquent une réduction de la taille des particules qui à son tour, peut agir sur l'hydrodynamique du système (mélange et ségrégation). De plus, elle peut provoquer une perte de réactif lorsque la taille des particules devient faible (phénomène d'envol) ou encore déplacer les zones de réactions (réactions des fines particules dans la zone de désengagement au dessus du lit fluidisé du gazéifieur).
- ★ Les réactions complexes en phase gazeuse peuvent être catalysées par le média caloporteur ou encore par le char ou les cendres. Il s'agit ici de réactions de craquage ou reformage des hydrocarbures lourds et légers, réaction de Water Gas Shift...
- ★ La circulation de média caloporteur, les chocs entre les particules et avec la paroi, la présence de jet à forte vitesse (combusteur) provoquent des phénomènes de fragmentation/attrition des particules. À ces phénomènes s'additionne la

fragilisation des particules de biomasse lors de la pyrolyse rapide, de la gazéification et de la combustion. Ces phénomènes, en modifiant la taille des particules réactives (char, biomasse) affectent la cinétique de leur consommation. Une bibliographie sur ce sujet est présentée dans le chapitre 2.3, page 201.

Par ailleurs, à cause des interactions fortes existant entre les unités de gazéification et de combustion, la modélisation des réacteurs de manière séparée ne donne pas des renseignements exploitables à l'échelle du procédé.

À ces problématiques, on doit ajouter le manque de renseignements fiables et généralisables vis-à-vis des cinétiques des réactions mises en jeu, à cause de l'hétérogénéité de la matière première (biomasse).

Enfin, un point très important attendu de la modélisation, est de savoir comment extrapoler les résultats issus de petits équipements de laboratoire à des équipements industriels de grande échelle (scale up).

1. TYPES DE MODÈLES EXISTANTS

Les modèles permettant la simulation de la gazéification de biomasse en lit fluidisé peuvent être classés en quatre groupes :

- ★ Approche thermodynamique,
- ★ Modèles « boîte noire » ou 0D,
- ★ Modèles 1D,
- ★ Modèles CFD.

Les deux premières catégories sont utilisées amplement à cause de leur simplicité. Cependant, elles ne prennent pas en compte les phénomènes hydrodynamiques, et leur utilisation nécessite une bonne connaissance de leurs limites de fonctionnement. Elles ont été essentiellement employées pour dégager des tendances concernant le fonctionnement global du procédé.

Les modèles 1D [Kato et Wen (1969), Kunii et Levenspiel (1991)] prennent en compte l'hydrodynamique du lit d'une manière simplifiée en utilisant les réactions chimiques homogènes et hétérogènes. Ils considèrent la présence de deux phases au sein du lit : la phase bulle et la phase émulsion, dont les caractéristiques sont représentées par des corrélations semi-empiriques. L'utilisation de ces modèles est limitée au domaine de validité des corrélations employées. Ainsi, il est difficile d'extrapoler à des conditions opératoires (type de particules solides, vitesse superficielle du gaz et diamètre de réacteur) qui diffèrent de celles avec lesquelles les corrélations ont été élaborées. Ils constituent un bon compromis entre précision et complexité numérique.

Enfin, les modèles de CFD (2D ou 3D) traitent les équations de conservation dans le lit et prennent en compte les réactions chimiques homogènes et hétérogènes. Ils représentent la dynamique du lit en régime instationnaire et donnent des informations locales détaillées et en principe plus fiables que les modèles 1D. Deux approches peuvent être utilisées : l'approche Euler-Euler et l'approche Euler-Lagrange. L'approche Euler-Euler est généralement suffisante et la plus efficace : elle considère que le milieu gazeux et les particules solides sont deux phases qui s'interpénètrent. L'inconvénient principal des modèles CFD réside dans leur exigence en temps de calcul. Toutefois, avec les moyens de calculs modernes (grilles de calculs et parallélisation), ces temps de calcul deviennent raisonnables. Alors que les modèles 0D ou 1D ne demandent tout au plus que quelques minutes de temps de calcul, les approches de type Euler-Euler demandent de quelques jours (2D) à quelques semaines (3D).

Dans le cadre du projet Gaya, un logiciel commercial a été exploité pour étudier l'équilibre thermodynamique (HSC Chemistry 5.1®) comme limite des performances du système (Chapitre 1.1), et quatre modèles ont été réalisés et exploités:

- ★ Chapitre 1.2, page 29 : modèle 0D de bilans matière et enthalpique,
- ★ Chapitre 1.3, page 51 : modèle 1D d'assemblage de bulles, de type Kato et Wen (1969), aussi appelé « modèle bulle-émulsion »,
- ★ Chapitre 1.4, page 71 : modèle 1D de bilan de population appliquée à la gazéification des particules de char,
- ★ Chapitre 2.4, page 243 : modèles 2D et 3D CFD pour étudier les phénomènes de mélange et de ségrégation.

Lors de notre étude, il a été constaté que la taille des particules présentes dans le procédé est capitale pour le comportement réactif (cinétiques), le comportement hydrodynamique des lits fluidisés et des lits entraînés (fluidisation, mélange, attrition, ségrégation) ainsi que pour le dimensionnement des unités. Il a donc été décidé d'apporter au modèle bulle-émulsion les informations manquantes sur la taille des particules en le couplant de manière dynamique au modèle de bilan de population. Ces deux modèles ont été déposés avant d'être remis aux partenaires de la tâche modélisation du projet Gaya, sous l'appellation GaBi (Gazéification de Biomasse). Deux versions existent : les modèles découplés (GaBi 1.0), et les modèles découplés (GaBi 2.0). Les performances et limites de la version couplée n'ayant pas été testées, elle ne sera pas présentée dans ce document.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le tableau 1 recense certains articles concernant la modélisation de gazéification de biomasse en lit fluidisé, en précisant le type de modèle, le type de biomasse et le gaz utilisés.

On remarque que les modèles les plus utilisés sont ceux dérivés du modèle de bulle-émulsion. Certains auteurs traitent le cas de la gazéification à la vapeur d'eau (vapogazéification), d'autres la gazéification à l'air (oxygazéification), ou encore en présence d'air et de vapeur (oxyvapogazéification).

2.a. Les modèles d'équilibre thermodynamique

Ce type de modèle suppose que l'équilibre chimique est atteint au sein du lit fluidisé et ne prend pas en compte les phénomènes cinétiques. Un système réactif a atteint sa composition la plus stable lorsque l'énergie libre de Gibbs est minimisée. Tous ces modèles reposent sur ce principe. Pour une température donnée, on calcule généralement les concentrations à l'équilibre des espèces chimiques principalement impliquées dans la gazéification de la biomasse : CO, CO₂, H₂, H₂O, CH₄, O₂, N₂ ainsi que C solide.

La question est de savoir si l'équilibre chimique est atteint dans les gazéifieurs à lits fluidisés. Ce n'est généralement pas le cas pour des températures comprises entre 750°C et 900°C [Gomez et Leckner (2010), Prins et coll. (2007)].

Dans le cas de vapogazéification à l'air, Li et coll. (2004) montrent que l'efficacité de la gazéification est optimisée pour un ratio d'équivalence (rapport entre l'air introduit et l'air nécessaire à une combustion complète) autour de 0,3, tout en gardant un taux de goudron relativement bas. Ce dernier décroît exponentiellement avec la température. Mais ils montrent également que leur modèle d'équilibre thermodynamique dévie significativement de l'expérience. Jand et coll. (2006) en arrive à la même conclusion concernant les taux de méthane (et d'hydrocarbures légers) formés. Dans ces deux articles, les auteurs réalisent des

ajustements empiriques pour rendre leurs modèles d'équilibre thermodynamique proches des résultats expérimentaux.

Tableau 1 – Type de modèle et matières premières par article

Article	Modèle	Biomasse ⁽¹⁾	Gaz	
Li (2004)	Equilibre thermodynamique	Sciure de bois (6 types de sciure)	Air	
Jand (2006)		Cellulose $CH_{1,67}O_{0,83}$	Air / vapeur d'eau	
Karmakar (2010)		Cosse de riz	Vapeur d'eau	
Pröll (2008)		$CH_{1,41}O_{0,60}$	Vapeur d'eau/Air	
Schuster (2001)		Copeaux de hêtre $CH_{1,50}O_{0,72}$	Vapeur d'eau	
Shen (2008)		$CH_{1,62}O_{0,83}$	Vapeur d'eau	
Detournay (2010)		Copeaux de chêne $CH_{1,36}O_{0,67}$ et $CH_{1,45}O_{0,67}$	Vapeur d'eau	
Detournay (2011)	Bilan de population	Copeaux de chêne	Vapeur d'eau	
Khan (2007)	Bilan de population/1D	Déchets de bois $CH_{1,65}O_{0,60}$	Air	
Nikoo (2008)	1D	Sciure de pin $CH_{1,65}O_{0,60}$	Air + vapeur d'eau	
Radmanesh (2006)		Hêtre	Air	
Sadaka (2002)		Paille de blé	Air + vapeur d'eau	
Fiaschi (2001)		Sciure $CH_{1,41}O_{0,59}$	Air	
Kaushal (2010)		Bois $CH_{1,50}O_{0,72}$	Air / Air + vapeur d'eau / Vapeur d'eau	
Corella (2005, 2006)		Copeaux de pin $CH_{1,38}O_{0,67}$	Air	
Sanz (2006)		Copeaux de pin $CH_{1,44}O_{0,65}$	Air	
Petersen (2005)		Boue d'épuration $CH_{1,65}O_{0,51}$	Air	
Liu (2004)		Copeaux de pin $CH_{1,41}O_?$	Air	
Jennen (1999)		Bois	Air	
Lathouwers (2001)		Euler-Euler	Bagasse	Azote
Gerber (2010)			Hêtre	Air

⁽¹⁾ Les compositions sont généralement données en pourcentage massique des trois éléments. Dans ce tableau, la forme a été homogénéisée de manière à obtenir une formulation comparable entre les publications.

Karmakar et coll. (2010) montrent que l'accroissement de la température et du taux de vapeur (rapport entre les quantités de vapeur d'eau et de biomasse introduites) augmente la quantité d'hydrogène produit et diminue la quantité de méthane. Ces tendances sont confirmées par les résultats expérimentaux. Les résultats de Pröll et Hofbauer (2008) montrent qu'en opérant à basses températures, le rendement énergétique du procédé est amélioré. D'après Schuster et coll. (2001), l'augmentation de la température de gazéification améliore le rendement massique en gaz produit. Cependant, ce modèle surestime la quantité

de méthane produit. Selon Shen et coll. (2008), la plage de températures la plus favorable pour la vapogazéification est comprise entre 750 et 800°C, alors que la température optimale pour la combustion est de 900°C. Le taux de vapeur optimal déterminé est environ de $0,65 \text{ kg}_{\text{vapeur}}/\text{kg}_{\text{biomasse_sèche}}$.

Généralement, les modèles d'équilibre thermodynamique surestiment la fraction d'hydrogène et sous-estiment celles de méthane, de goudrons et de char [Gomez et Leckner (2010)]. Ce type de modèle n'est donc pas apte au design d'unités de gazéification. Il représente toutefois un moyen simple pour prédire des tendances. Les résultats qu'il propose peuvent également être considérés comme une limite de la performance que peuvent atteindre les procédés.

2.b. Les modèles 0D

Les modèles 0D sont utilisés le plus souvent en ingénierie. Leur principe repose sur les bilans de matière et enthalpiques sur les différentes sections de l'unité de production. L'objectif de ces modèles est de fournir les propriétés de courant à l'entrée de différents éléments constitutifs pour un dimensionnement ultérieur. Par ailleurs, ils sont aptes à prédire le comportement global du système lors de la modification de conditions opératoires. Ils permettent de mieux comprendre les interactions et les phénomènes couplés entre les différents éléments de l'unité.

2.c. Les modèles 1D

2.c.i. Les modèles d'assemblages de bulles

De nombreux auteurs ont adapté ces modèles au procédé de gazéification de biomasse en lit fluidisé. Une revue de la plupart de ces travaux est présentée par Gomez et Leckner (2010) et par Di Blasi et Calgano (2010). Selon ces auteurs, les modèles les plus utilisés sont ceux de Kunii & Levenspiel (1991), Kato et Wen (1969), Grace et Clift (1974) et Kruse et coll. (1995). Tous considèrent un écoulement piston pour le gaz.

L'étape de pyrolyse de la biomasse est considérée très rapide comparée à celle de gazéification du char. Ainsi, une hypothèse très couramment effectuée dans le cadre de la modélisation 1D du procédé de gazéification de biomasse en lit fluidisé est de considérer la première étape comme instantanée. La biomasse est alors supposée arriver dans le lit sous la forme des produits de la pyrolyse (gaz + char résiduel) [Gomez et Leckner (2010)]. Cependant, la composition du mélange gazeux issue de la pyrolyse n'est généralement pas clairement indiquée par les auteurs.

Certains schémas cinétiques ont été proposés pour décrire la complexité des réactions mises en jeu. À titre d'exemple, Fiaschi et Micheline (2001), Nikoo et Mahinpey (2008), Corella et coll. (2006), Liu et Gibbs (2003) ont proposé des schémas réactionnels prenant respectivement en compte, 4, 5, 14 et 40 réactions.

Dans la plupart des cas, la validation de ces modèles n'est réalisée que sur la composition des gaz en sortie du réacteur, et ce pour des conditions opératoires restreintes. Les désaccords majeurs concernent les fractions en monoxyde de carbone et hydrogène. Généralement, la formation des goudrons n'est pas modélisée, du fait de la complexité des réactions mises en jeu. Les hydrocarbures légers et les goudrons sont généralement représentés par du méthane.

La zone de désengagement au dessus du lit fluidisé du gazéifieur n'est souvent pas prise en compte dans les modélisations des lits fluidisés. Or, des réactions en phase homogène peuvent continuer à s'y produire.

L'effet de catalyseurs n'a été pris en compte que par Corella et coll. (2005) et Liu et Gibbs (2003). Pour ce faire, des facteurs de correction ont été introduits dans les cinétiques réactionnelles.

La réduction du diamètre des particules de char par fragmentation et attrition n'a été prise en compte que dans les études de Fiaschi et Michelini (2001) et Khan et coll. (2007).

Dans certains de ces articles, une analyse de sensibilité a été effectuée pour étudier l'effet de variables telles que l'humidité de la biomasse, le débit d'air, le ratio d'équivalence (en oxygazéification) et la température du lit sur la composition du gaz produit, son taux de production et son pouvoir calorifique. Les résultats sont parfois contradictoires d'un article à un autre, mais les tendances suivantes semblent se dessiner :

- ★ L'augmentation de la température du lit améliore le rendement du procédé de gazéification en augmentant la production d'hydrogène et la conversion du char et en diminuant la production de monoxyde de carbone et de méthane [Nikoo et Mahinpey (2008), Petersen et Werther (2005)].
- ★ Pour la gazéification à l'air, l'augmentation du ratio d'équivalence améliore le procédé. Ceci permet d'augmenter la production de dioxyde de carbone, la conversion du char et de réduire la quantité de goudrons produits. Une valeur du ratio d'équivalence d'au moins 0,35 est préconisée [Corella et coll. (2006), Fiaschi et Michelini (2001), Nikoo et Mahinpey (2008), Petersen et Werther (2005)].
- ★ La géométrie du réacteur est un point important [Corella et coll. (2006), Petersen et Werther (2005)].
- ★ Selon Khan et coll. (2007), de faibles vitesses de gaz (et donc de plus grands temps de séjour du gaz dans le lit) diminuent la quantité de CO produit et améliorent l'efficacité du système. Enfin, selon Sadaka et coll. (2002), une augmentation du débit de vapeur d'eau conduit à l'obtention d'un gaz de plus haute valeur énergétique.

2.c.ii. Les modèles de bilan de population

La distribution en taille des particules de biomasse est un paramètre clé pour le design des unités de gazéification de biomasse en lit fluidisé. Entre autres, la vitesse de circulation des particules, le transport de chaleur et l'efficacité des séparateurs gaz/solide en sont fortement dépendants. Pourtant, il existe très peu d'études traitant cette question dans la littérature pour le cas particulier de la gazéification de biomasse.

Khan et coll. (2007) utilisent l'air comme agent de gazéification. Un modèle de bilan de population a été couplé à un modèle d'assemblage de bulle 1D. Ce modèle prend en compte les phénomènes de fragmentation et d'attrition des particules. Pour la fragmentation, les auteurs retiennent le modèle proposé par Bellgardt et coll. (1987). La cinétique de fragmentation dépendant de la nature des particules étudiées est représentée par les relations (E1 et E2).

$$p_{frag}(R_c) = k_f^{1/3} p_{char}(R_c) \quad (E1)$$

$$R_{frag} = R_{c0} k_f^{-1/3} \quad (E2)$$

Avec :

$p_{char}(R_c)$ la probabilité qu'une particule de char ait un rayon de char égal à R_c ,

p_{frag} la probabilité qu'une particule de char de rayon R_c se fragmente,

R_{frag} le rayon de la particule après fragmentation,

k_f un coefficient de fragmentation dont la valeur est comprise entre 1 et 2.

La biomasse étant prompte à la fragmentation, k_f est pris égal à 2. Autrement dit, la fragmentation d'une particule de char conduit à deux particules de char de volume correspondant à la moitié du volume de la particule mère avec une probabilité $p_{frag}(R_c)$. Les travaux réalisés montrent que le phénomène de fragmentation n'est pas négligeable, et qu'il modifie significativement la distribution de taille en faveur des particules de faible taille.

2.d. Les modèles CFD Euler-Euler (2D et 3D)

L'utilisation de modèles CFD Euler-Euler pour modéliser les procédés de gazéification en lit fluidisé n'est apparue que depuis le début des années 2000. Seuls les articles de Lathouwers et Bellan (2001) et Gerber et coll. (2010) portent sur la gazéification de la biomasse.

Lathouwers et Bellan (2001) ont utilisé un code "maison". Le but de l'étude est d'optimiser le rendement en goudrons, les réactions en phase gazeuse impliquant les autres produits n'étant pas prises en compte. Ils considèrent les phases solides suivantes : la biomasse vierge, un intermédiaire actif, le char et des particules de sable. Les simulations ont été effectuées pour des temps procédé de cinq secondes seulement, ce qui est trop court pour obtenir un régime pseudo-stationnaire. Gerber et coll. (2010) ont utilisé le code MFIX pour étudier la gazéification de biomasse à l'air. Les particules considérées pour cette étude sont les particules de biomasse, mais aussi deux familles de particules de tailles différentes. L'étude prend en compte un modèle chimique de pyrolyse, les réactions hétérogènes de gazéification et la chimie en phase homogène.

Ils utilisent la loi de traînée de Syamlal O'Brien et le modèle de Princeton pour le calcul du tenseur des contraintes solide. Il faut noter qu'aucune information n'est donnée sur le coefficient de restitution utilisé, ni sur les coefficients de friction entre les différentes phases solides. De plus, ils négligent la diffusion des espèces gazeuses.

Pour obtenir des résultats pseudo-stationnaires, les cas de calculs ont été effectués pour 200 secondes de temps procédé. L'influence de divers paramètres opératoires a été étudiée : la hauteur initiale du lit, le débit d'introduction des particules de bois, et le débit d'oxygène. Les résultats indiquent une faible influence de ces paramètres opératoires sur les principaux composants gazeux mais une très forte influence de ceux-ci sur la quantité de goudrons produits. Les résultats semblent en assez bon accord avec l'expérience.

CONCLUSION

Divers outils existent pour la simulation de la gazéification de biomasse en lit fluidisé, des modèles de types « boîte noire » 0D aux modèles CFD 3D. Le choix d'un modèle dépend des objectifs visés. Un exemplaire de la plupart de ces modèles a été réalisé et exploité dans le cadre de ce projet.

Les modèles « boîte noire » permettent une bonne visibilité sur le procédé et sont les plus pratiques à utiliser (faible temps de calcul, modification aisée). Cependant, ces modèles sont limités dans leurs champs d'action et leurs applications, et sont peu adaptés à des changements d'échelle.

Les modèles 1D, de complexité plus élevée, proposent des résultats tenant compte de l'hydrodynamique simplifiée des lits fluidisés. Ils permettent d'accéder à des informations plus précises sur l'évolution des constituants au sein des différentes phases.

Enfin, les modèles CFD tiennent compte des phénomènes instationnaires à une échelle locale. Ils sont en principe plus fiables, et plus adaptés à un changement d'échelle de procédé, mais dépendent fortement de la fiabilité des données imposées en entrée des modèles.

Compte tenu de la diversité des applications des modèles présentés dans cette partie, il apparaît nécessaire de combiner les différentes approches pour répondre aux problématiques rencontrées lors du dimensionnement.

**PARTIE 1
SIMULATION DES RÉACTIONS DE
VAPOGAZÉIFICATION EN LITS FLUIDISÉS
CROISÉS**

**CHAPITRE 1
APPROCHE PAR ÉQUILIBRE
THERMODYNAMIQUE**

TABLE DES MATIÈRES :

PRÉAMBULE.....	13
INTRODUCTION.....	13
1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE.....	15
1.a. Paramètres étudiés.....	15
1.b. Grandeurs étudiées.....	15
2. OUTILS DE CETTE ÉTUDE.....	16
2.a. Outil expérimental.....	16
2.b. Outil théorique.....	16
2.c. Conditions opératoires étudiées.....	17
3. CONFRONTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES.....	18
3.a. Pyrolyse.....	18
3.a.i. Taux et ratio de gazéification.....	18
3.a.ii. Remarque sur la composition théorique des produits gazeux humides.....	18
3.b. Vapogazéification : Effet de la nature du média fluidisé.....	19
3.b.i. Taux et ratio de gazéification.....	20
3.b.ii. Compositions du mélange gazeux.....	20
4. RESULTATS THEORIQUES COMPLEMENTAIRES.....	22
4.a. Influence du taux de vapeur X_{vap}	22
4.b. Influence de la pression du réacteur.....	25
4.c. Influence du type de biomasse.....	26
CONCLUSION.....	28

PRÉAMBULE

Ce chapitre présente les travaux réalisés dans le cadre du projet GAYA vis-à-vis de l'étude de l'équilibre thermodynamique du système sur lequel porte cette étude, à savoir la vapogazéification de biomasse en lit fluidisé. Cette approche, considérée comme une limite des performances du système, a fait l'objet d'une publication dans le volume 208 du journal *Powder Technology* [Detournay et coll. (2011)]. Dans ce chapitre est présentée la version française de cette publication, la version anglaise publiée étant présentée en fin de ce manuscrit (Annexe XV, page 354).

INTRODUCTION

La production de gaz à partir de la vapogazéification de la biomasse pour la synthèse de substituts combustibles, comme le CH_4 par le procédé de méthanation et les carburants liquides par le procédé de Fischer-Tropsch, fait l'objet de nombreuses études. Le gaz produit doit satisfaire les critères suivants : faible quantité de gaz inertes, faible teneur en soufre ($< 0,1$ ppm) rapport molaire H_2/CO proche du rapport stœchiométrique des réactions de synthèses envisagées (2 pour Fischer-Tropsch, 3 pour méthanation). Ces critères éliminent pratiquement les procédés de gazéification à l'air.

La gazéification de la biomasse par la vapeur d'eau s'effectue en plusieurs étapes (figure 5) :

- ★ A des températures supérieures à 350°C, la biomasse est convertie en produits volatils condensables (vapeur d'eau et goudrons) et incondensables (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et hydrocarbures légers) et en un résidu carboné appelé char. C'est l'étape de pyrolyse.
- ★ Le char réagit avec la vapeur d'eau (E3) dès 600°C. Cette réaction devient extrêmement rapide à des températures supérieures à 850°C. Le char réagit également avec certains gaz produits par la pyrolyse : avec le dioxyde de carbone (E4) lors de la Réaction de Boudouard, et avec le dihydrogène (E5).
- ★ Dès 650°C, les goudrons réagissent avec la vapeur d'eau. Ce sont les réactions de craquage et de reformage. La vapeur d'eau réagit également avec les incondensables : réaction de méthanation (E6) et réaction de transformation de gaz à l'eau (Water Gas Shift) (E7).

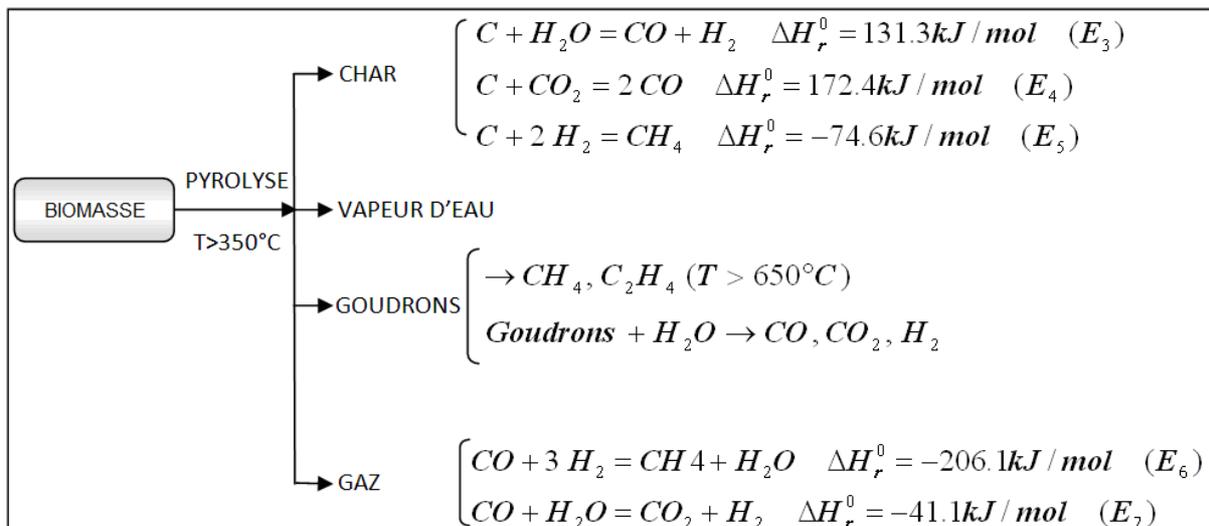


Figure 5 - Schéma de synthèse des différentes réactions de la vapogazéification de biomasse

Le jeu des réactions de transformation de la biomasse (pyrolyse + gazéification) est globalement endothermique : environ 52 kJ/mol_{biomasse sèche}. Il est donc nécessaire de fournir de la chaleur pour porter les agents gazéifiants et la biomasse à la température du réacteur et entretenir les réactions. Elle est fournie soit par la combustion d'une partie de la biomasse, du char et des gaz dans les procédés d'oxyvapogazéification (réaction de la biomasse avec un mélange d'oxygène et de vapeur d'eau), soit à partir d'une source extérieure dans les procédés de vapogazéification. Dans ces derniers, la chaleur est le plus souvent introduite au moyen d'un caloporteur solide. Selon le mode de contact entre la biomasse et les réactifs gazeux, on peut distinguer trois grandes familles de gazéificateurs : ceux à lit fixe (mobile), ceux à lit entraîné et ceux à lit fluidisé. Parmi ces trois catégories, les procédés à lit fluidisé présentent des caractéristiques intéressantes aussi bien pour l'oxyvapogazéification que pour la vapogazéification. Ceci résulte de la facilité de contrôle de la température, de l'excellent échange de chaleur entre les différentes zones du réacteur, de la manutention aisée du solide et d'un assez bon contact entre les réactifs gazeux et solides.

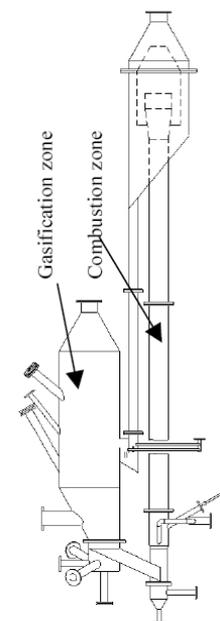


Figure 6 - Gazéificateur FICFB

Ces avantages ont été à l'origine du développement des procédés de Battelle Columbus, de Battelle Memorial Institute [Mudge

et coll. (1981), Baker et coll. (1983)] et récemment du procédé FICFB (Fast Internally Circulating Fluidized Bed) de l'entreprise REPOTEC, installé à Güssing, en Autriche [Hofbauer et coll. (2002), Zschetzsche et coll. (1994)] (Figure 6). Dans ces procédés la gazéification de la biomasse et le chauffage du média fluidisé (particules de sable, d'olivine ou de catalyseurs) agissant comme caloporteur s'effectuent dans deux réacteurs séparés. L'énergie nécessaire pour le chauffage de média fluidisé est fournie par la combustion d'une partie du char produit dans l'étape de vapogazéification (entre 20 et 40%).

Dans ce travail nous allons confronter les résultats expérimentaux tirés des travaux effectués au sein du Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse [El Ghezal (1983), Hemati (1984)] portant sur la pyrolyse et la gazéification de la biomasse (bois) en lit fluidisé contenant les différents types de médias fluidisés (sable, alumine et catalytiques Ni/alumine) aux résultats à l'équilibre thermodynamique.

Cette confrontation met en évidence la limite de l'approche thermodynamique et démontre que l'utilisation d'un catalyseur adapté permet d'atteindre dans un temps limité un état proche de l'équilibre thermodynamique.

1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

1.a. Paramètres étudiés

Les paramètres étudiés sont:

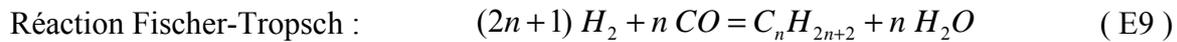
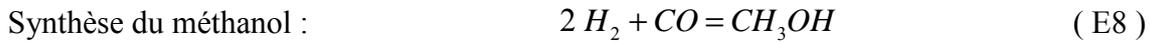
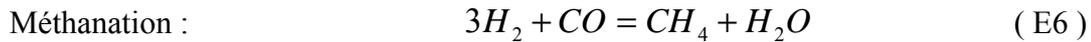
- ★ La température du réacteur de vapogazéification.
- ★ La pression partielle de la vapeur d'eau dans l'atmosphère de gazéification. Elle dépend de la composition de la biomasse, de son humidité et du taux de vapeur X_{vap} . X_{vap} est défini comme le rapport entre la masse de vapeur d'eau introduite dans le réacteur sur la masse de biomasse sèche.
- ★ Le type de biomasse.
- ★ La nature du média fluidisé. Ce facteur intervient uniquement sur les résultats expérimentaux.

1.b. Grandeurs étudiées

L'analyse des résultats a été faite suivant les grandeurs suivantes :

- ★ Les compositions molaires d'incondensables dans le mélange gazeux humide ou déshydraté (x_i composition du composant i).
- ★ Le taux de gazéification X_g défini comme le rapport du nombre de moles de carbone présent dans le gaz incondensable produit par les réactions, au nombre de moles de carbone introduit dans le réacteur sous forme de biomasse.
- ★ Le taux de char X_s défini comme le rapport du nombre de moles de carbone présent sous forme de produit solide, au nombre de moles de carbone introduites dans le réacteur sous forme de biomasse.
- ★ Le taux de récupération d'énergie R_e défini comme le rapport de l'énergie récupérable à partir des gaz incondensables produits par la vapogazéification d'un kilogramme de biomasse, à celle qui serait produite par combustion directe.
- ★ Le ratio de gazéification R_g défini comme la masse de gaz incondensable produit par kilogramme de biomasse sèche.
- ★ Le rapport des fractions molaires H_2/CO . La valeur désirée diffère en fonction de l'utilisation faite du gaz. Dans le cas de la méthanation, ce rapport doit être proche

de 3, et dans le cas de la production du méthanol ou de la réaction de Fischer-Tropsch, il doit être proche de 2 ;



2. OUTILS DE CETTE ÉTUDE

2.a. Outil expérimental

Les essais ont été réalisés avec de la sciure de bois de taille comprise entre 300 et 450 μm . Elle est d'abord séchée jusqu'à une humidité d'environ 4% (massique) puis introduite en continu dans le réacteur à l'aide d'une vis sans fin. Le réacteur est un tube en acier réfractaire de type NS-30 de 1,5 mm d'épaisseur et de 150 mm de diamètre sur 400 mm de hauteur. Il est muni d'un distributeur à plaque perforée de 1,82% de porosité. L'ensemble est disposé dans un four cylindrique calorifugé pouvant délivrer une puissance maximale de 4700 W.

Les gaz sortant du réacteur traversent d'abord un cyclone, puis deux réfrigérants à eau en série assurant la condensation de la vapeur d'eau et des goudrons. En sortie des condenseurs, une partie du gaz est aspirée, filtrée et séchée avant d'être analysée sur deux colonnes de chromatographie : une colonne Porapak permettant de séparer CO_2 , C_2H_4 et C_2H_6 et un tamis moléculaire permettant de séparer H_2 , N_2 , CH_4 et CO .

2.b. Outil théorique

Le calcul de l'équilibre thermodynamique a été réalisé avec le logiciel HSC Chemistry 5.1, basé sur la minimisation de l'enthalpie libre du système (code GEMINI, pour Gibbs Energy MINimisation). Pour un système fermé à N_C constituants, cette énergie s'exprime selon l'équation (E10) :

$$G = \sum_{i=1}^{N_C} n_i (\mu_i^0 + RT \ln(a_i)) \quad (\text{E10})$$

Avec :

G l'énergie de Gibbs du système (J),

n_i le nombre de moles du constituant i dans le système fermé (mol),

μ_i le potentiel chimique standard du constituant i (J/mol),

R la constante des gaz parfaits (J/mol.K),

a_i l'activité du constituant i .

Le logiciel prend en compte la coexistence de plusieurs phases. Dans le cas présent, la phase gaz est constituée du mélange des condensables et incondensables, et la phase solide du résidu carboné. La forme la plus stable du carbone en phase solide est évaluée par la minimisation de l'énergie de Gibbs.

Le protocole suivi pour les simulations est le suivant :

★ Choix des éléments présents à l'état initial du système (Carbone, Hydrogène, Oxygène)

- ★ Détermination des produits stables à étudier. L'état d'équilibre est simulé en considérant une liste exhaustive des produits qu'il est possible d'obtenir avec les éléments choisis. Les résultats indiquent qu'un grand nombre de produits ne sont pas présents à l'état d'équilibre (produits liquides, hydrocarbures, radicaux...). Seuls les produits présents en quantité non négligeable sont conservés (fraction molaire $> 1.10^{-8}$ %). Dans le cas étudié, les produits restants sont : C(s), H₂O(g), H₂(g), CO(g), CO₂(g), CH₄(g), C₂H₄(g), C₂H₆(g), C₆H₆(g). Les compositions molaires obtenues pour C₂H₄(g), C₂H₆(g) et C₆H₆(g) diffèrent selon les conditions étudiées, mais ne dépassent jamais 0,1%. Cette étude n'étant pas destinée à l'étude de ces produits minoritaires, ils seront considérés comme négligeables dans toute la partie de calcul de l'état d'équilibre thermodynamique.
- ★ Détermination de l'influence des paramètres de l'étude sur l'état d'équilibre thermodynamique.

2.c. Conditions opératoires étudiées

Les résultats obtenus préalablement au sein de notre laboratoire concernent l'influence de la température sur la vapogazéification du bois dans trois couches fluidisées de matériaux différents : les particules de sable, d'alumine, et de catalyseur nickel sur alumine. Notons que le dernier matériau a été préparé par l'imprégnation des particules d'alumine, activées avec une solution de nitrate de nickel puis calcinées en lit fluidisé [Hemati (1984)]. Les conditions opératoires des différents essais sont regroupées dans le tableau 2.

La pyrolyse (essais X₁ et X₅) est effectuée en atmosphère inerte, en utilisant de l'azote comme le gaz de fluidisation. Les résultats de ces expériences ont été comparés aux résultats de simulation effectués dans les mêmes conditions. Le tableau 3 regroupe les conditions opératoires retenues pour les différentes simulations réalisées.

Tableau 2 - Conditions opératoires des expériences

Essai	Nature de la couche fluidisée	Nature de la biomasse	Débit de biomasse \dot{m}_b (kg/h)	Diamètre de particules d_p (μm)	Température du réacteur T ($^{\circ}\text{C}$)	Taux de vapeur X_{vap} (kg _{vapeur} /kg _{biomasse})	Débit de gaz Q (Nm ³ /h)
X ₁	Sable	Chêne : CH _{1,36} O _{0,67}	0,145	315-400	700-950	0 (pyrolyse)	1,14 (N ₂)
X ₂	Sable			315-400	700-900	10	7,6 (H ₂ O)
X ₃	Alumine			325-400	700-900	10	7,6 (H ₂ O)
X ₄	Ni/Alumine			315-500	700-850	10	7,6 (H ₂ O)
X ₅	Sable	Sapin : CH _{1,45} O _{0,67}	0,145	315-400	850 - 980	0 (pyrolyse)	1,14 (N ₂)

Tableau 3 - Conditions opératoires des simulations de l'équilibre thermodynamique

Simulation	Paramètre étudié	Nature de la biomasse	Taux de vapeur X_{vap} (kg _{vapeur} /kg _{biomasse})	Pression P (atm)	Température T ($^{\circ}\text{C}$)
S ₁	Température	CH _{1,36} O _{0,67}	0	1	600-1000
S ₂	Température		1	1	600-1000
S ₃	Pression partielle eau		0 - 2	1	800
S _{3'}	Pression partielle eau + Température		0 - 2	1	600, 800 & 1000
S ₄	Pression		1	0-20	800
S ₅	Type de biomasse	CH _{1,45} O _{0,67}	0	1	700-1000

3. CONFRONTATION DES RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET THÉORIQUES

3.a. Pyrolyse

La comparaison des résultats expérimentaux et de simulation concernant la pyrolyse de bois de chêne (X_1 et S_1) sont présentés sur les figures 7 à 12.

3.a.i. Taux et ratio de gazéification

Sur les figures 7.a et 7.b, nous constatons que le taux de gazéification (X_g) et le ratio de gazéification (R_g) expérimentaux évoluent de la même façon que ceux prédits par le modèle d'équilibre. L'écart entre le taux de gazéification théorique et expérimental se réduit à mesure que la température augmente (l'écart de 10% à 700°C et 800°C devient nul à 900°C). Ceci est dû au craquage des goudrons en molécules plus légères, qui est favorisé par l'élévation de température.

Par ailleurs, nous notons qu'au dessus de 900°C, la température n'a aucun effet sur les valeurs théoriques du taux de gazéification, du ratio de gazéification et du taux de char.

Les figures 8.a et 8.b montrent que la température a une faible influence sur la composition réelle des produits gazeux surtout pour des valeurs supérieures à 800°C. Le craquage des goudrons, favorisé avec la température, a donc peu d'effet sur la composition du produit gazeux.

Le pourcentage de H_2 est quatre fois inférieur à la valeur théorique, alors que les pourcentages réels en CH_4 , CO_2 et C_2H_4 sont supérieurs aux valeurs d'équilibre. Ces écarts résultent en particulier de la présence des hydrocarbures légers (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6) non convertis dans les gaz obtenus lors des expériences. Ceci signifie donc que le temps de séjour des produits gazeux condensables et non condensables dans le réacteur est trop faible pour s'approcher de l'état d'équilibre thermodynamique.

La figure 7.b montre que le rapport H_2/CO dans les gaz secs produits varie peu avec la température (entre 0.8 et 1), alors qu'il est fortement influencé par cette grandeur sur le plan de l'équilibre. Il diminue de 3 à 1,5 lorsque la température passe de 650 à 800°C. Ceci montre l'importance de la réaction de Water Gas Shift (E7) dans les prédictions thermodynamiques. En effet elle est défavorisée par l'élévation de la température.

3.a.ii. Remarque sur la composition théorique des produits gazeux humides

La figure 9.a représente l'évolution des compositions molaires du gaz humide à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température entre 550°C et 1000°C. A partir des figures 9.a et 9.b nous pouvons effectuer les constatations suivantes :

- ★ Une forte diminution des pourcentages de CO_2 (de 23 à 0%), de vapeur d'eau (de 30 à 0%), de CH_4 (de 10 à 0%) et du taux de char (de 60 à 30%).
- ★ Une augmentation des fractions de H_2 (de 30 à 50%) et de CO (de 10 à 50%).
- ★ Une nette diminution du taux de char de 60% à 30% entre 550°C et 800°C.
- ★

Ces résultats montrent que l'effet de la température sur les réactions de gazéification de char et de Boudouard ne devient significatif qu'au-delà de 600 °C. L'évolution de la composition de produits gazeux peut être expliquée par les compétitions entre les réactions suivantes (E3, E4, E6 et E7).

La constance du taux de char et de la composition des gaz produits au-dessus de 850°C est directement liée à la consommation quasi-totale de la vapeur d'eau et de CO₂, les réactifs pour les réactions (E3 et E7).

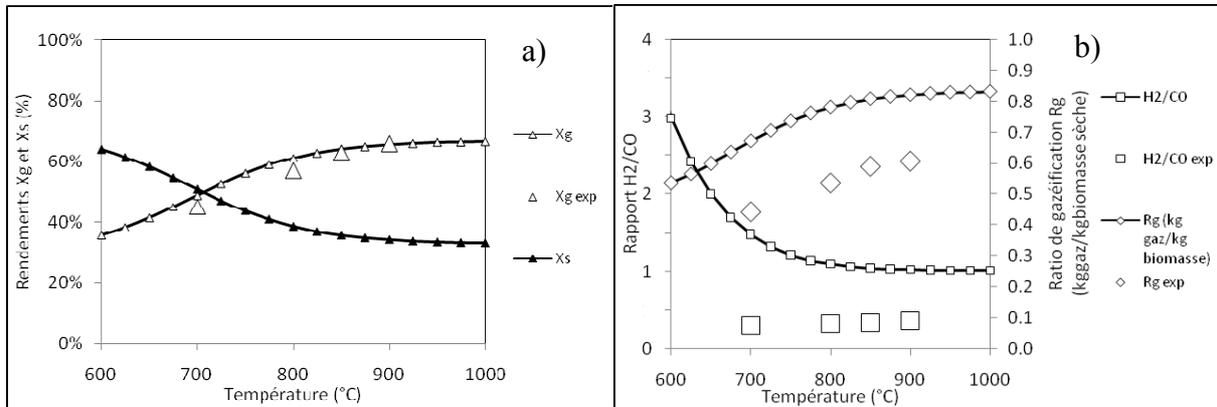


Figure 7 - Critères d'efficacité Pyrolyse vs Température (X₁ & S₁)

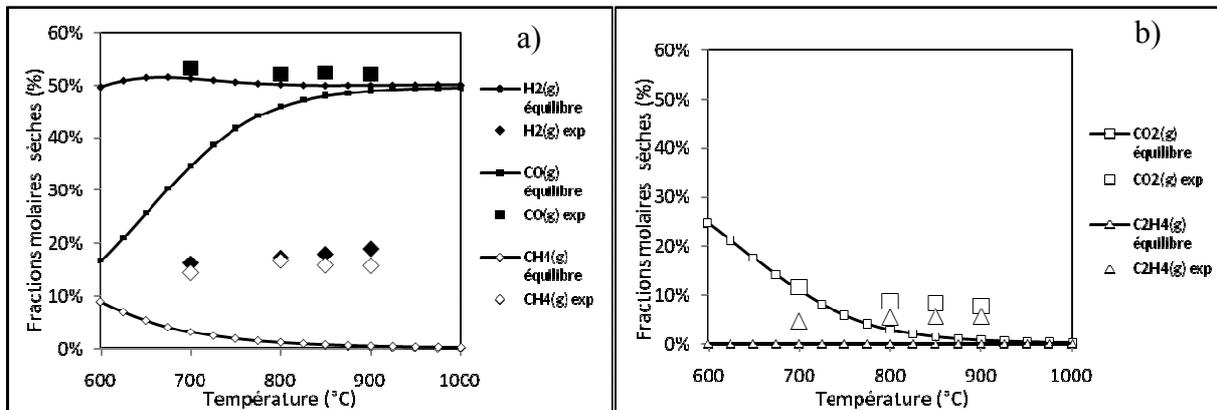


Figure 8 - Fractions molaires sèches Pyrolyse vs Température (X₁ & S₁)

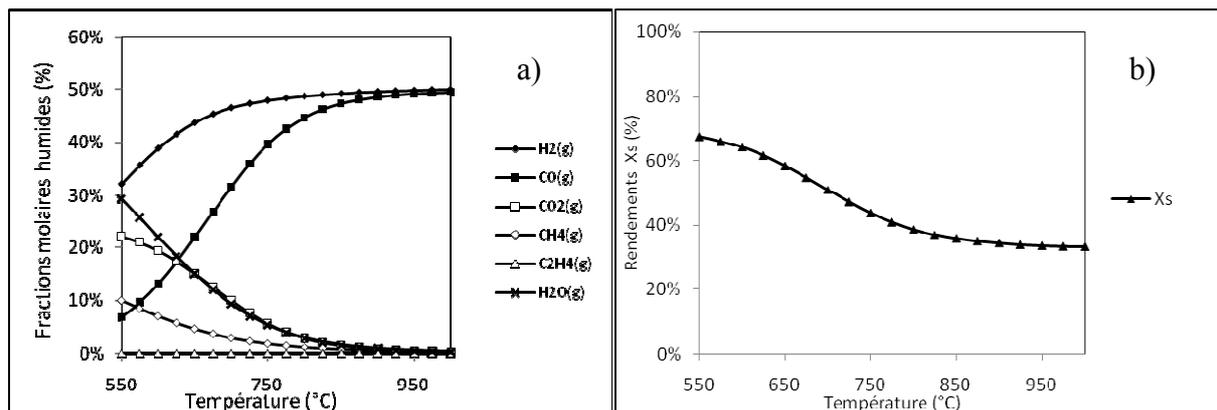


Figure 9 - a) Fractions molaires humides et b) Taux de char Pyrolyse vs Température (X₁ & S₁)

3.b. Vapogazéification : Effet de la nature du média fluidisé

Les expériences X₂, X₃ et X₄ ont permis d'étudier la vapogazéification de bois de chêne en utilisant trois matériaux solides comme média fluidisé : sable, alumine et catalyseur nickel sur alumine. Ces résultats sont confrontés aux prédictions du modèle d'équilibre thermodynamique (S₂).

3.b.i. Taux et ratio de gazéification

Les figures 10.a et 10.b représentent la comparaison du taux de gazéification (X_g) et du ratio de gazéification (R_g) obtenus expérimentalement avec ceux déduits de la simulation. Concernant le taux de gazéification à l'équilibre, il atteint 100% pour des températures supérieures à 600°C, ce qui suppose que les réactions de gazéification de char peuvent avoir lieu même à des températures modérées (Figure 10.a). Au vu des résultats expérimentaux, il faudrait un temps de séjour excessivement long.

L'allure des résultats expérimentaux (Figure 10.a) montre qu'en augmentant la température, le système se rapproche de l'état d'équilibre ($X_g = 97\%$ à 850°C en présence du catalyseur Ni/alumine). De plus, l'emploi du catalyseur Ni/alumine permet d'obtenir à des températures significativement plus basses les performances identiques à celles obtenues lors de l'emploi du sable comme média fluidisé (une baisse de la température du réacteur d'environ 150°C).

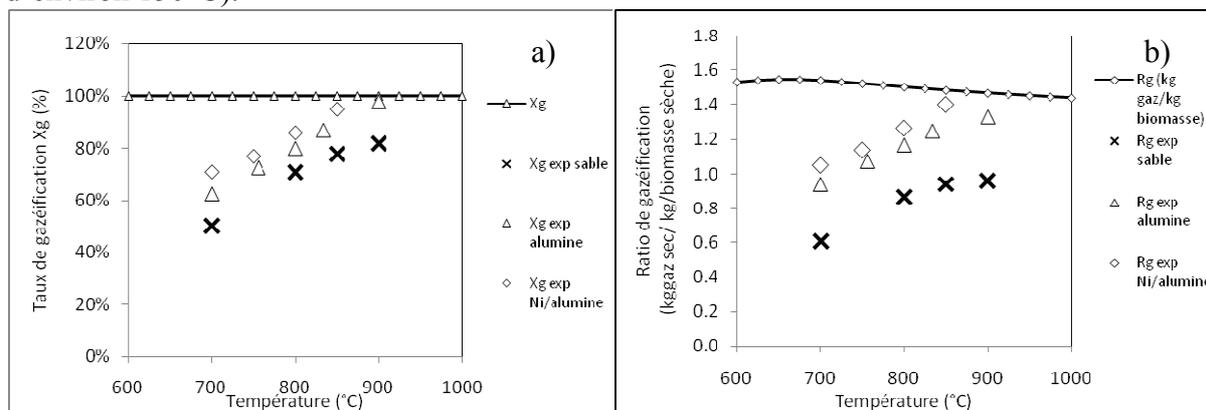


Figure 10 - a) Taux et b) ratio de gazéification vs Température (X_2, X_3, X_4 & S_2)

Concernant le ratio de gazéification à l'équilibre (figure 10.b), il diminue légèrement de 1,5 à 1,4 $\text{kg}_{\text{gaz sec}}/\text{kg}_{\text{biomasse sèche}}$ entre 700 et 900°C. Ceci est attribué au déplacement de la réaction exothermique de Water Gas Shift (E7), qui est défavorisée à haute température. Dans le cas réel, la tendance observée est inverse : le ratio de gazéification augmente en fonction de la température. Cela confirme l'importance des réactions (E3 et E4) à haute température, qui engendrent une augmentation de la quantité de gaz produite. Notons qu'à 850°C, le ratio de gazéification obtenu en présence de Ni/alumine est proche de l'état d'équilibre ($R_g = 1,4 \text{ kg}_{\text{gaz sec}}/\text{kg}_{\text{biomasse sèche}}$).

3.b.ii. Compositions du mélange gazeux

Sur les figures 11 à 13 sont portés les résultats expérimentaux et théoriques obtenus pour chaque constituant du mélange gazeux incondensable : H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 . On constate que les compositions du gaz sec à l'équilibre évoluent de la même façon que celles observées pour la pyrolyse. Les différences proviennent, sans doute, du déplacement des équilibres des réactions (E3 et E4) vers la formation de CO et H_2 avec la température (sens des réactions endothermiques) alors qu'une partie de H_2 formée par la réaction (E3) est consommée par la réaction inverse de Shift (E7). C'est pourquoi, le pourcentage de H_2 dans le gaz sec augmente tout d'abord avec la température puis diminue très légèrement (Figure 11.a). La diminution du pourcentage de CH_4 avec l'accroissement de la température peut être attribuée à l'effet d'une augmentation de température sur les réactions endothermiques de craquage et de reformage à la vapeur d'eau de méthane (E5 et E6).

La comparaison entre les résultats expérimentaux et théoriques montre que :

- ★ Lors de l'utilisation de sable comme média, les résultats expérimentaux sont très différents des prédictions du modèle à l'exception du pourcentage de CO₂ qui est proche de la valeur à l'équilibre. La présence d'hydrocarbures en quantité non négligeable dans les expériences et leur absence totale à l'équilibre à haute température (Figures 12.b et 13) montre qu'ils sont instables et que le temps de séjour du gaz dans le réacteur n'est pas suffisant pour assurer leur décomposition.
- ★ L'utilisation de l'alumine ou du catalyseur Ni/alumine comme média fluidisé favorise la formation de H₂ et de CO₂, alors que celle de CO, CH₄ et C₂H₄ diminue par rapport aux résultats obtenus avec le sable. Il semble que la réaction de conversion de CO (Shift) et de vapo-craquage des hydrocarbures légers soient catalysées par la présence de l'alumine ou du catalyseur Ni/alumine.

Dans le tableau 3 sont consignés, pour une température de 800°C, les compositions réelles et théoriques ainsi que les écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques.

Tableau 4 - Comparaison des fractions molaires incondensables selon le catalyseur

	H ₂		CO		CO ₂		CH ₄		C ₂ H ₄	
Équilibre	58%		28%		15%		0%		0%	
	H ₂		CO		CO ₂		CH ₄		C ₂ H ₄	
	Valeur réelle	écart	Valeur réelle	écart	Valeur réelle	écart	Valeur réelle	écart	Valeur réelle	écart
Sable	35%	23%	35%	7%	16%	1%	10%	10%	4%	4%
Alumine	54%	4%	16%	12%	22%	7%	6%	6%	2%	2%
Ni/alumine	58%	0%	21%	7%	17%	2%	3%	3%	1%	1%

L'utilisation des catalyseurs, et plus particulièrement du catalyseur Ni/alumine permet de diminuer significativement l'écart entre la composition du mélange gazeux expérimental et à l'état d'équilibre thermodynamique. Ainsi, la présence de catalyseur permet d'atteindre dans un temps limité un stade d'évolution des réactions que l'on ne pourrait obtenir que moyennant des temps de séjour très longs des produits gazeux en l'absence de catalyseur.

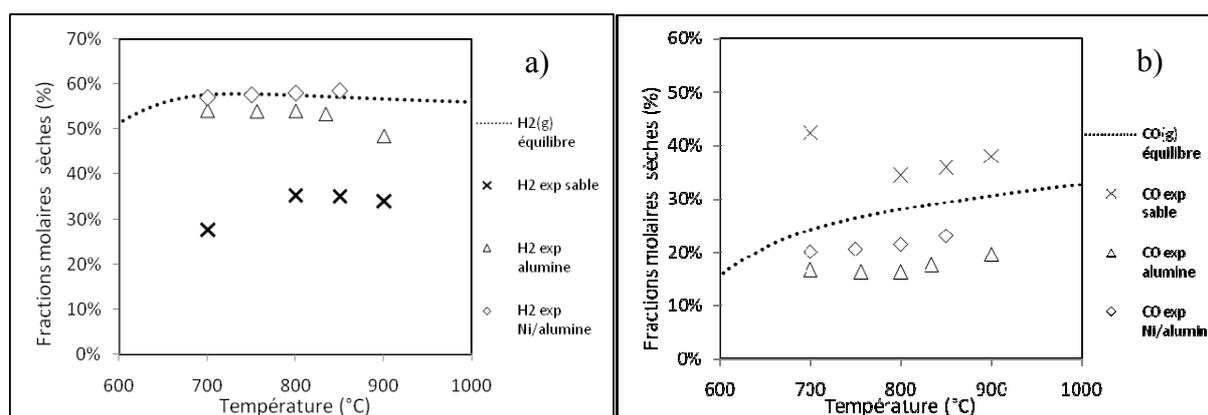
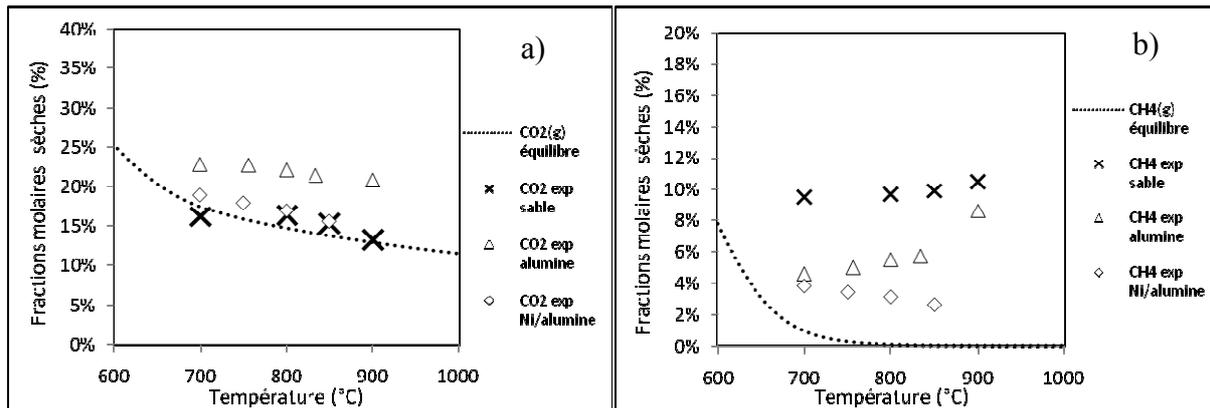
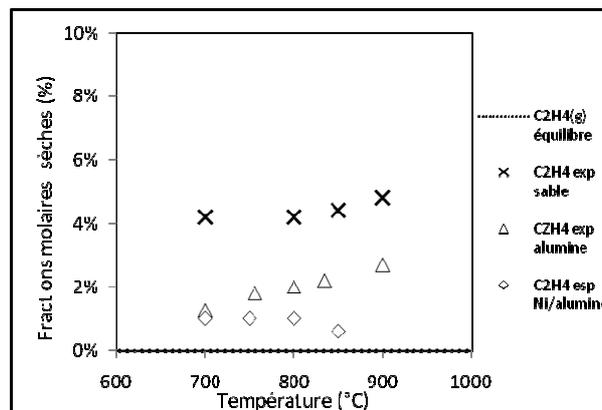


Figure 11 - Fraction molaire H₂ & CO sec Gazéification vs Température (X₂, X₃, X₄ & S₂)

Figure 12 - Fraction molaire CO₂ & CH₄ sec Gazéification vs Température (X₂, X₃, X₄ & S₂)Figure 13 - Fraction molaire C₂H₄ sec Gazéification vs Température (X₂, X₃, X₄ & S₂)

4. RESULTATS THEORIQUES COMPLEMENTAIRES

4.a. Influence du taux de vapeur X_{vap}

La figure 14 représente l'évolution du taux de gazéification (X_g), du taux de char (X_s) et du ratio de gazéification (R_g) en fonction du taux de vapeur (simulation S₃). L'évolution des taux de gazéification et de char entre les taux de vapeur 0 et 0,4 kg_{vapeur}/kg_{biomasse sèche} montre l'influence de la pression partielle d'eau sur la réaction de gazéification du char (E3). Le taux de gazéification augmente de 67 à 100%, et le taux de char diminue de 33 à 0% : le carbone introduit dans le réacteur réagit complètement avec la vapeur d'eau introduite. Par la suite, nous désignerons le taux de vapeur correspondant à la consommation totale de carbone comme le « taux de vapeur critique, X_{vapc} ».

Les figures 15.a et 15.b, qui représentent l'évolution des fractions molaires respectivement humides et sèches du mélange gazeux, montrent qu'entre 0 et X_{vapc} , la composition du gaz produit reste constante. Le gaz humide (Figure 15.a) est composé de 50% de H₂ et 50% de CO, la vapeur d'eau introduite étant essentiellement consommée par la réaction (E3). Ce phénomène explique l'évolution du taux de récupération énergétique (R_e) du système qui augmente linéairement avec le taux de vapeur entre 0 et 0,3 kg_{vapeur}/kg_{biomasse sèche} (Figure 14.b).

Pour des taux de vapeur supérieurs à 0,4 (X_{vapc}), le char étant entièrement consommé, l'augmentation de ce facteur conduit à un accroissement de la pression partielle de la vapeur

d'eau qui à son tour déplace l'équilibre de la réaction de Water Gas Shift (E7) dans le sens de la production de H_2 et CO_2 .

La figure 14.b montre que le taux de vapeur permet de contrôler le rapport H_2/CO grâce à la réaction de Water Gas Shift (E7). Il augmente de 1 à 2,5 lorsque le taux de vapeur passe de 0,4 à 2.

L'influence couplée de la température et du taux de vapeur est examinée sur les figures 16 à 19 (Simulation S_3). La figure 16 montre l'évolution du taux de char en fonction du taux de vapeur pour les trois températures de réacteur (600, 800 et 1000°C). Elle montre que la valeur du taux de vapeur critique, X_{vapc} , diminue quand la température du réacteur augmente (cf. Tableau 5). La réaction de vapogazéification du char est donc totale pour une quantité de vapeur moins importante en élevant la température. Par ailleurs, les figures 17.a, 13.b et 14, montrent que les pourcentages molaires de H_2 et de CO_2 sont constants tant que le char n'est pas totalement consommé. Le H_2 et le CO_2 étant les agents réactifs intervenant dans les réactions (E4 et E5), on peut supposer qu'entre 0 et X_{vapc} l'influence de ces deux réactions est moins significative que celle de la consommation du carbone (E3).

Tableau 5 - Taux de vapeur pour lequel le taux de char s'annule en fonction de la température

Température T (°C)	600	800	1000
X_{vapc}	95%	40%	35%

Sur les figures 19.a et 19.b on distingue deux tendances :

- ★ Un effet significatif du taux de vapeur entre 0 et X_{vapc} sur le ratio de gazéification et le rendement énergétique.
- ★ Un effet beaucoup moins prononcé au-delà de X_{vapc} : faible augmentation du ratio de gazéification, et stagnation pour le rendement énergétique.

Ces observations confirment de nouveau que l'augmentation du taux de vapeur au-delà de sa valeur critique n'intervient que sur la composition de produits gazeux incondensables. Enfin, lors d'une augmentation de la température de 600 à 1000°C, nous observons que (figures 19.a et 19.b) :

- ★ Entre 0 et X_{vapc} , le ratio de gazéification et le taux de récupération d'énergie augmentent avec la température,
- ★ Au-delà de X_{vapc} , le ratio de gazéification diminue légèrement avec la température via l'effet de la température sur la réaction de Water Gas Shift (E7) et le taux de récupération d'énergie est quasiment inchangé.

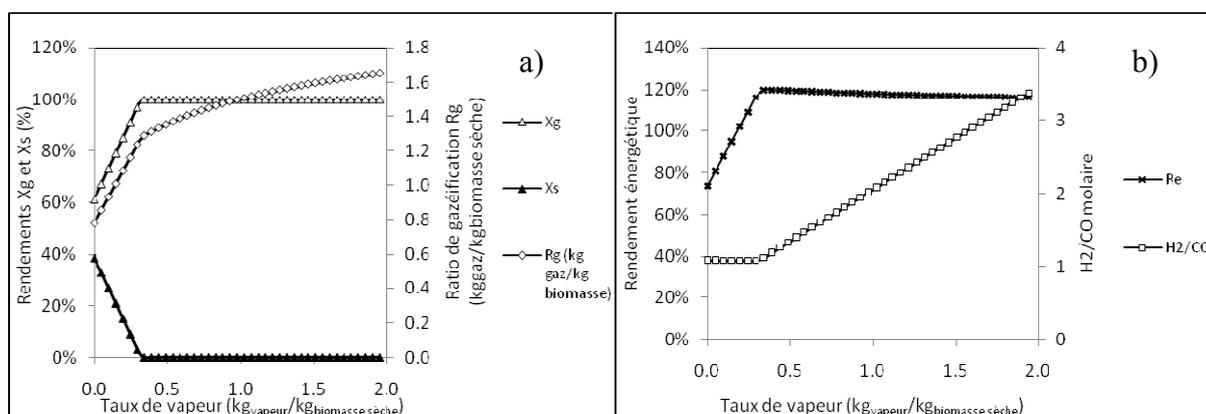


Figure 14 - Critères d'efficacité - Vapogazéification vs X_{vap} (S_3)

b)

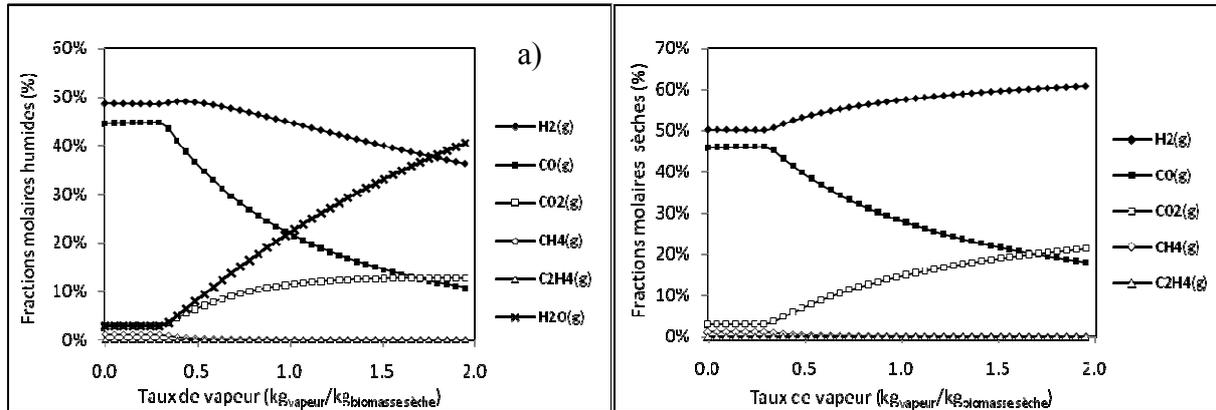


Figure 15 - Vapogazéification vs X_{vap} (S_3)
a) Fractions molaires humides b) Fractions molaires sèches

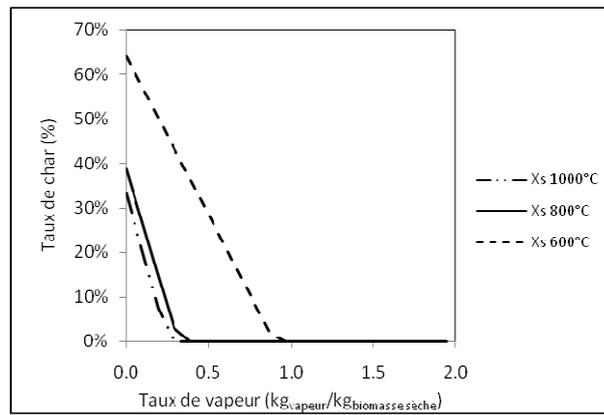


Figure 16 - Taux de char - Vapogazéification vs X_{vap} (S_3')

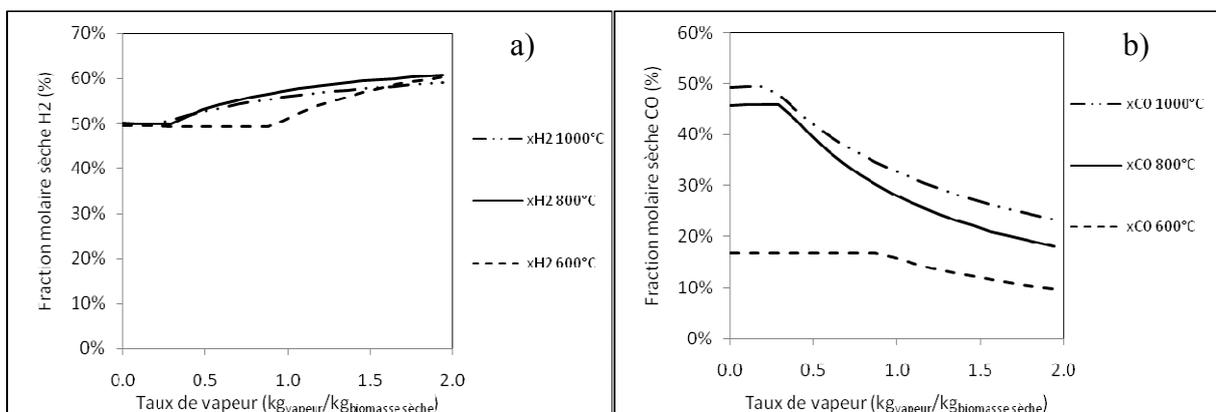


Figure 17 - Composition molaire sèche H₂ & CO - Vapogazéification vs X_{vap} (S_3')

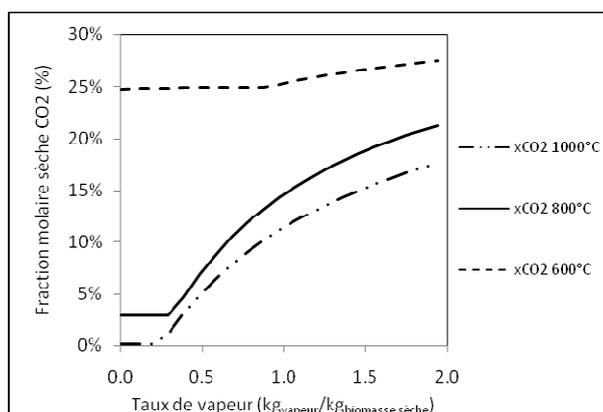


Figure 18 - Composition molaire sèche CO₂ - Vapogazéification vs X_{vap} (S₃')

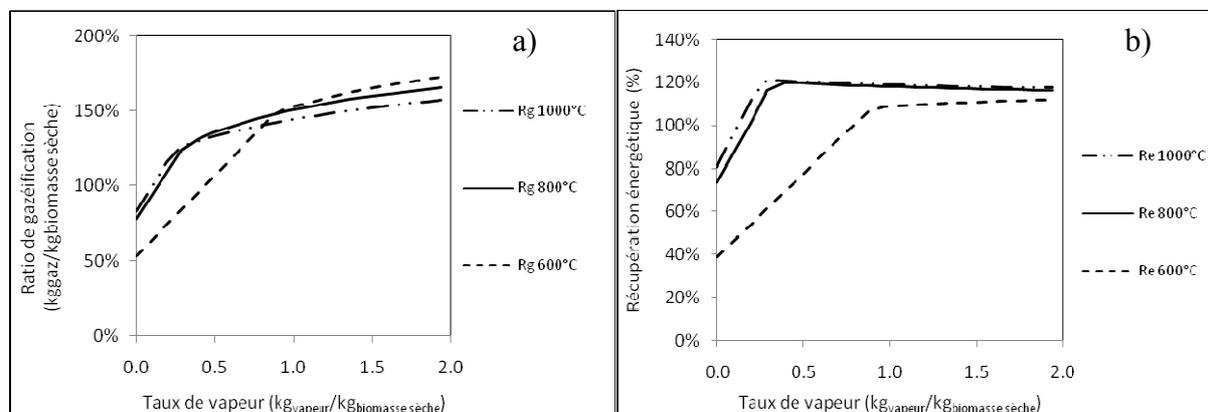


Figure 19 - Ratio de gazéification & récupération énergétique - Vapogazéification vs X_{vap} (S₃')

4.b. Influence de la pression du réacteur

Les figures 20.a et 20.b représentent l'effet de la pression entre 1 et 20 atm sur l'état d'équilibre thermodynamique du système (simulation S₄). La figure 20.a montre que l'augmentation de la pression conduit à une faible diminution du ratio de gazéification (R_g), de 1,5 à 1,42 kg_{gaz sec}/kg_{biomasse sèche}. La pression a donc peu d'effet sur les réactions dites hétérogènes (E3, E4 et E5), qui mettent en jeu un réactif solide et un réactif gazeux, et sur la réaction de Water Gas Shift (E7).

La figure 20.b présente l'évolution de la composition humide du mélange gazeux produit sur cette même gamme de pression. Nous observons une diminution des pourcentages de H₂ et de CO, accompagnée par une augmentation des pourcentages de CH₄, CO₂ et H₂O. L'augmentation de la pression a une influence sur les réactions conduisant à une variation du nombre de moles de gaz, telle (E6) : la pression permet d'en déplacer l'équilibre dans le sens de la production de CH₄ et H₂O.

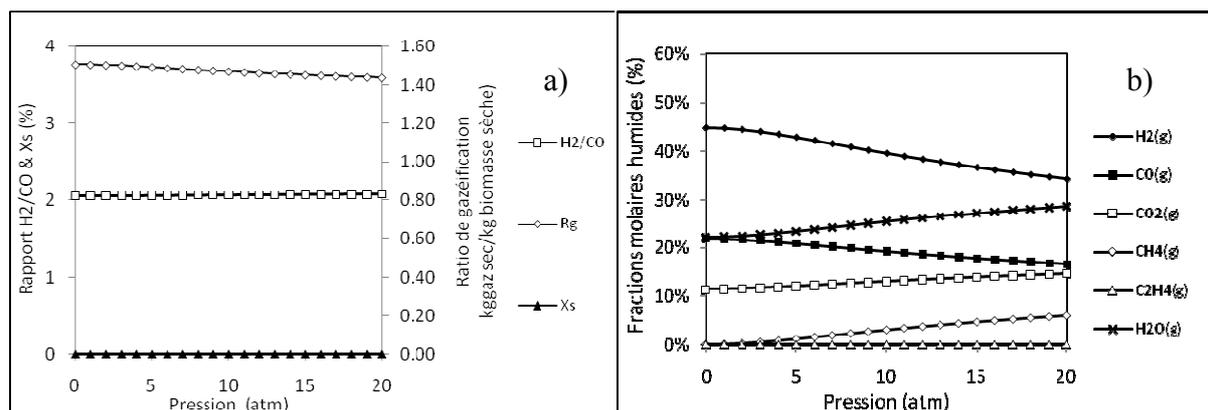


Figure 20 - a) Critères d'efficacité vs Pression (S_4) b) Fractions molaires humides vs Pression (S_4)

4.c. Influence du type de biomasse

Pour étudier l'influence du type de biomasse, nous avons choisi de réaliser des essais sur deux types de bois : chêne (feuillus) et sapin (résineux). Les figures 21 et 22 représentent la confrontation des résultats des expériences (X_1) et (X_5) avec ceux des simulations (S_1) et (S_5).

L'analyse de la composition de la biomasse a été réalisée par le laboratoire d'analyses du CNRS de Solaize. Les formules de biomasse ($CH_{1,36}O_{0,67}$ pour le chêne, et $CH_{1,45}O_{0,67}$ pour le sapin) ont été confirmées par les résultats observés par l'Energy research Centre of the Netherlands).

Sur la figure 21, nous observons que pour les cas testé la nature de biomasse a un effet négligeable sur le ratio de gazéification (R_g). La différence constatée est inférieure à 1%. Nous noterons que c'est pour le chêne, qui dispose d'une quantité d'hydrogène moindre, que le ratio de gazéification est supérieur.

Le mélange gazeux sec obtenu par calcul de l'état d'équilibre thermodynamique est lui totalement indifférent du type de biomasse étudié (figures 22.a et 22.b). La composition du mélange obtenu est exactement similaire. Cette similarité est observée également dans les résultats expérimentaux, comme le montre le tableau 5.

Tableau 6 - Comparaison des compositions molaires sèches des incondensables produits par pyrolyse de chêne et de sapin

T (°C)	H_2		CO		CO_2		CH_4		C_2H_4	
	chêne	sapin	chêne	sapin	chêne	sapin	chêne	sapin	chêne	sapin
855	19,3	18,5	53,2	54,5	8,4	8,0	13,2	12,8	5,8	6,2
900	18,7	21,0	55,2	54,0	7,2	6,7	12,7	11,8	5,6	6,4
940	21,6	20,6	55,3	53,0	6,3	5,5	11,9	11,0	6,4	6,6
980	-	23,1	-	53,5	-	6,0	-	10,2	-	5,2

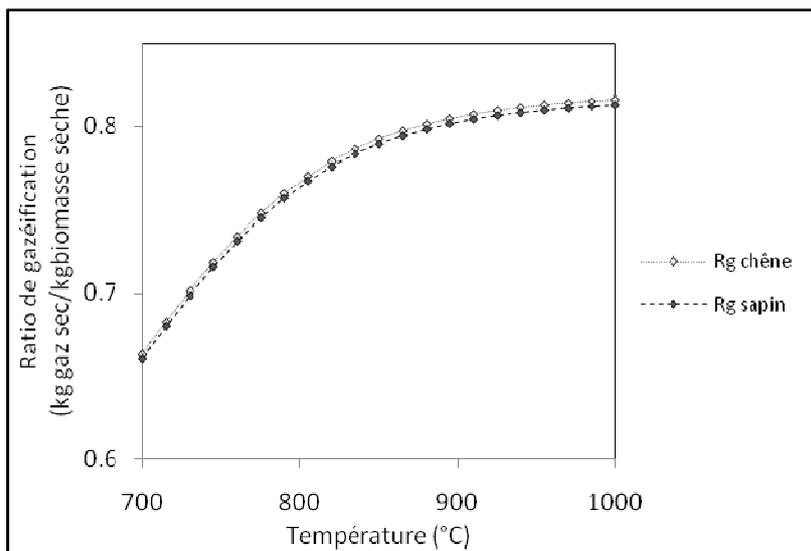


Figure 21 - Ratio de gazéification Pyrolyse chêne/sapin (S_1 & S_5)

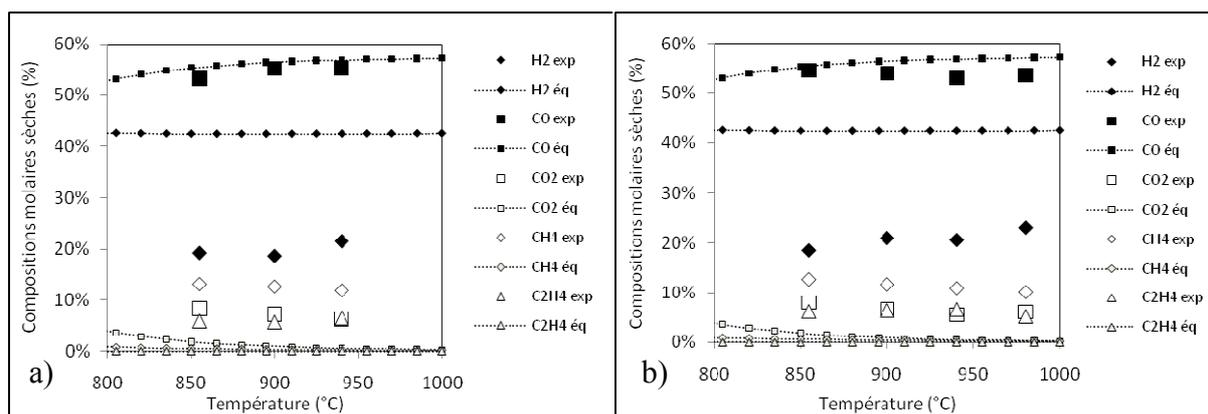
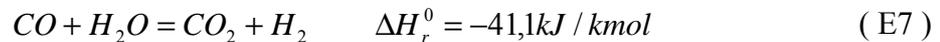
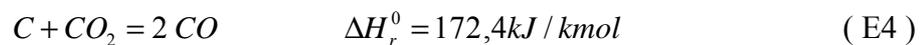
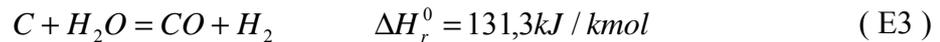


Figure 22 - Compositions molaires sèches vs Température Pyrolyse (X_1 & S_1)
a) Chêne b) Sapin

CONCLUSION

Le calcul de l'état d'équilibre thermodynamique d'un système initialement constitué de biomasse ($\text{CH}_{1.36}\text{O}_{0.67}$) et d'eau a été réalisé de manière à étudier l'influence de la température, la pression, les quantités relatives d'eau et de biomasse introduites, ainsi que le type de biomasse. Les résultats de simulation ont été confrontés aux résultats expérimentaux obtenus au LGC dans les conditions opératoires similaires.

Les espèces stables observées sont : C(s), H_2 (g), CO(g), CO_2 (g), CH_4 (g), H_2O (g). Les résultats de simulation montrent que certaines réactions de gazéification sont prédominantes :



La température joue un rôle déterminant sur la performance du système. Elle favorise les réactions endothermiques (E3 et E4), mais défavorise la réaction (E7), exothermique.

Le taux de vapeur (masse de vapeur d'eau introduite par kilogramme de biomasse sèche) n'a pas d'effet entre 0 et 0,4 $\text{kg}_{\text{eau}}/\text{kg}_{\text{biomasse sèche}}$. Pour des valeurs supérieures, il a un effet significatif sur la composition du gaz produit, puisqu'une augmentation du taux de vapeur se traduit par une augmentation du rapport H_2/CO .

L'augmentation de la pression est défavorable au rendement du système.

Le type de biomasse (feuillu ou sapin) a peu d'effet sur les résultats expérimentaux et thermodynamiques.

Les résultats obtenus expérimentalement en lit fluidisé de média catalytique sont proches de ceux observés par calcul de l'état d'équilibre thermodynamique.

PARTIE 1
SIMULATION DES RÉACTIONS DE
VAPOGAZÉIFICATION EN LITS FLUIDISÉS
CROISÉS

CHAPITRE 2
APPROCHE PAR BILANS MATIÈRE ET
ENTHALPIQUE : MODÈLE « 0D »

TABLE DES MATIÈRES :

INTRODUCTION.....	31
1. PRINCIPE.....	31
1.a. Réactions.....	34
1.a.i. Pyrolyse.....	34
1.a.ii. Vapogazéification et Water-Gas Shift.....	34
1.a.iii. Combustion.....	35
1.b. Bilan enthalpique.....	35
1.c. Résolution numérique.....	36
1.d. Pré-dimensionnement.....	37
2. RÉSULTATS PRINCIPAUX.....	38
2.a. Débit d'alimentation de biomasse.....	39
2.b. Pouvoir Calorifique Inférieur de la biomasse.....	39
2.c. Températures du réacteur.....	41
2.d. Humidité de la biomasse.....	44
2.e. Taux de conversion Water-Gas Shift.....	44
2.f. Bilan de pression.....	46
CONCLUSION.....	48

INTRODUCTION

La réalisation de ce modèle a été abordée en 2008 dans le cadre d'un projet de fin d'études d'étudiants [Detournay et coll. (2008)] de l'École Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET). Elle a ensuite été finalisée et exploitée dans le cadre de cette thèse. L'ensemble de ce travail constitue une prestation commandée par GDF-SUEZ hors du cadre du projet Gaya. Pour des raisons évidentes de confidentialité, seules les grandes lignes de ce modèle sont ici dévoilées.

L'objectif principal de ce modèle est la simulation des zones de réactions du procédé de vapogazéification de biomasse en lit fluidisé circulant à savoir la zone de vapogazéification en lit fluidisé, et la zone de combustion en lit entraîné (cf. pour rappel la figure 23). Le modèle créé a dû répondre à certaines exigences fixées par les différents acteurs du projet, en particulier sa simplicité et sa fonctionnalité. Il reste à ce jour l'outil de simulation le plus utilisé dans le cadre de ce projet, loin devant les modèles plus simples ou plus complexes qui ont été étudiés ou réalisés.

Les différentes versions de ce modèle ont été réalisées en utilisant le logiciel Excel ou un code développé en Fortran 90, selon l'utilisation qui en a été faite. Les versions Excel peuvent être utilisées comme un outil complet, et les versions Fortran ont été utilisées dans les modèles plus complexes pour initialiser l'ensemble des valeurs avant de réaliser les calculs plus fins.

1. PRINCIPE

Le modèle réalisé permet à partir des conditions fixées par l'utilisateur de déterminer le point de fonctionnement des réacteurs de vapogazéification et de combustion en régime permanent, en se basant sur des bilans matière et enthalpique des zones de réaction. En résulte

la cartographie complète des courants de sortie des réacteurs (débits, compositions, températures, flux enthalpiques), mais également le pré-dimensionnement des unités de réaction, basé sur la connaissance des phénomènes hydrodynamique mis en jeu.

Ce paragraphe résume le raisonnement suivi dans le modèle 0D ainsi que les principes de calcul. La figure 24 présente un schéma récapitulatif pour simplifier la compréhension des interactions présentes dans ce modèle.

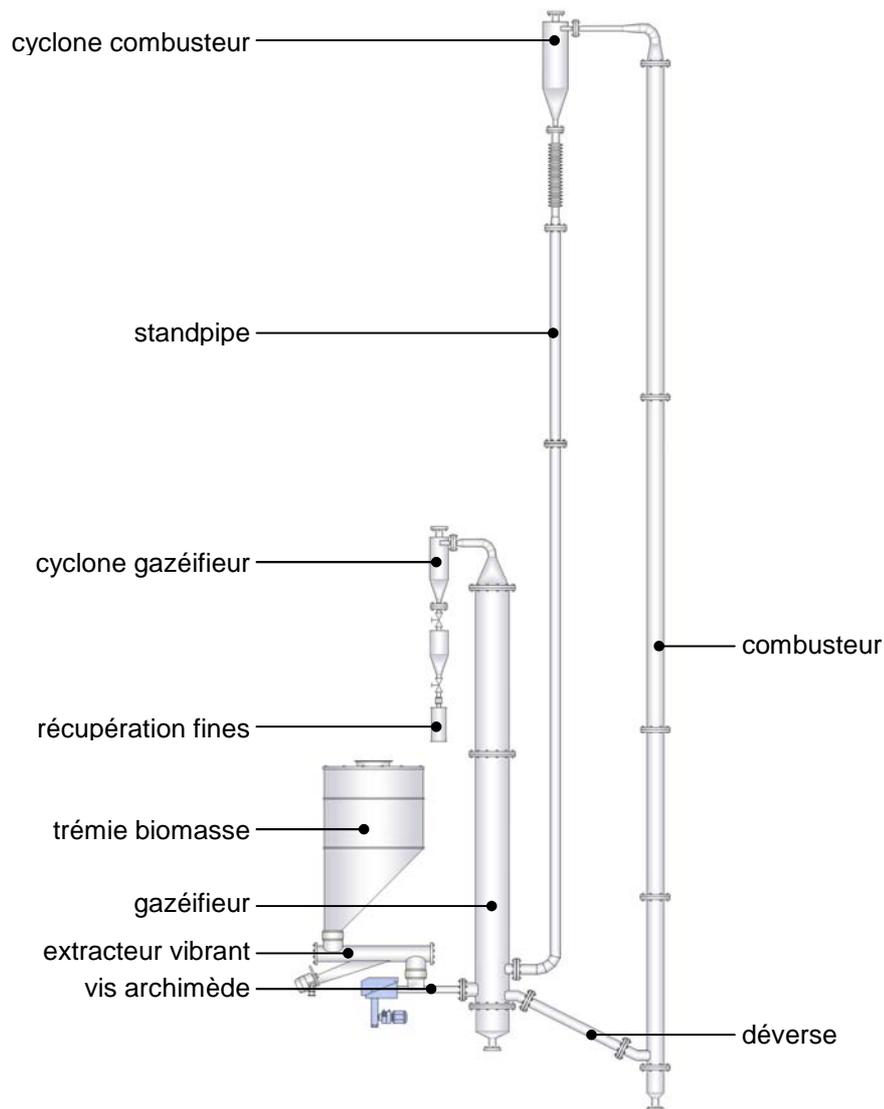


Figure 23 - Plan d'ensemble du pilote LGC

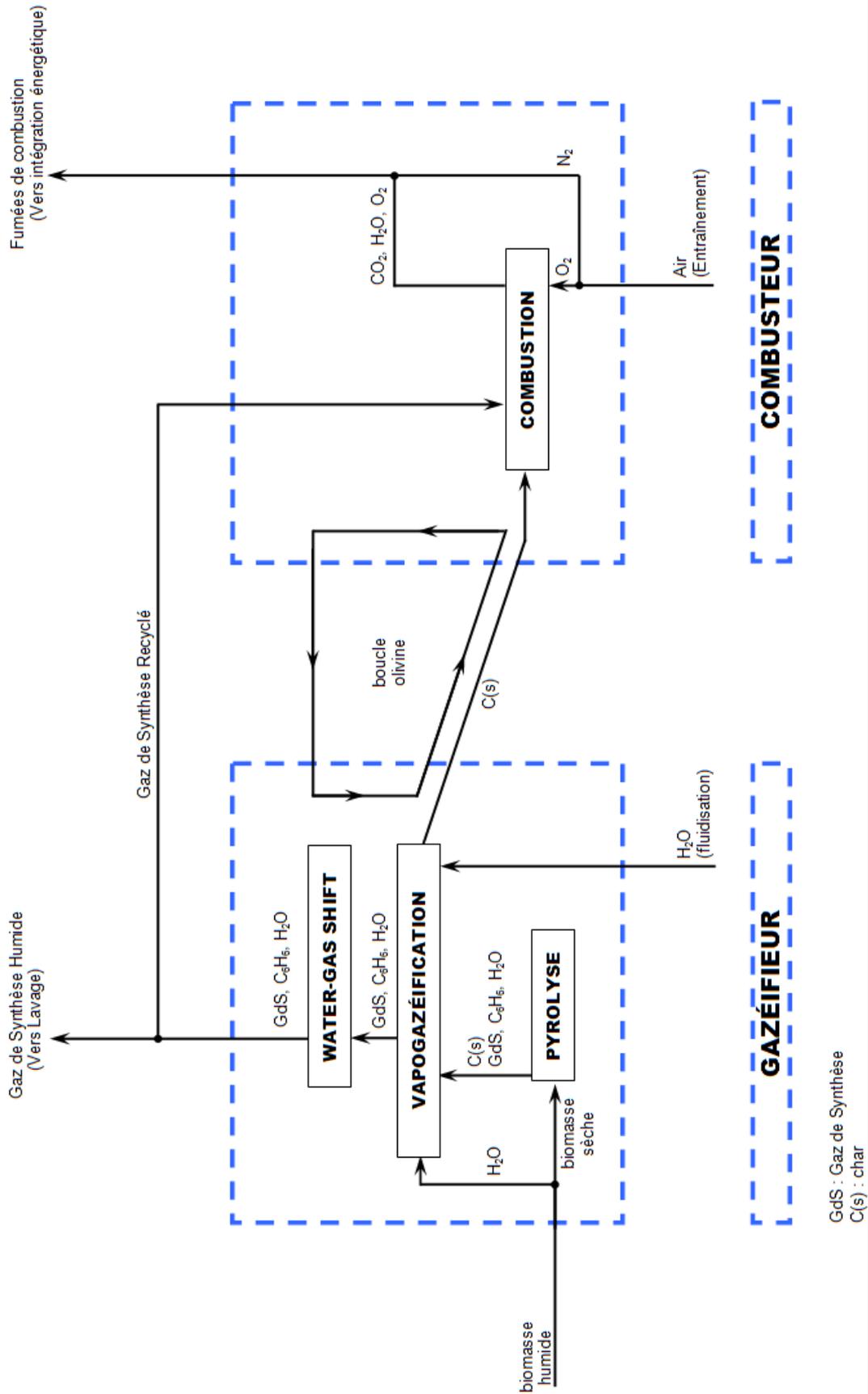


Figure 24 - Représentation schématique des interactions du bilan matière du modèle 0D

1.a. Réactions

1.a.i. Pyrolyse

Il s'agit ici de déterminer la quantité de constituants produits par la pyrolyse (E11), en considérant la réaction totale et instantanée. Cette simplification ainsi que la loi stœchiométrique utilisée sont basées sur les résultats expérimentaux du LGC dans le domaine de la pyrolyse de biomasse en lit fluidisé (Tableau 7). En effet le temps caractéristique de consommation d'une particule de biomasse par pyrolyse est de l'ordre de quelques secondes, très faible devant le temps de consommation de cette même particule par vapogazéification, qui est de plusieurs minutes pour la taille des particules de vapogazéification que nous considérons (Figure 25). L'hypothèse est donc de considérer que la pyrolyse et la vapogazéification se déroulent en deux étapes successives. La réaction de vapogazéification s'effectue donc à partir des produits de la pyrolyse

Dévolatilisation de la biomasse par pyrolyse :



Tableau 7 - Valeurs des coefficients stœchiométriques de la réaction de pyrolyse en fonction de la température du lit fluidisé - Adapté de Hemati (1984)

T _G (°C)	α (H ₂)	β (CO)	γ (CO ₂)	δ (CH ₄)	ε (C ₂ H ₄)	φ (H ₂ O)	ω (C ₆ H ₆)	κ C(s)
700	0,084	0,275	0,060	0,074	0,021	0,285	0,041	0,307
750	0,097	0,303	0,056	0,097	0,026	0,265	0,024	0,347
800	0,113	0,340	0,057	0,108	0,033	0,227	0,020	0,313
850	0,129	0,375	0,059	0,113	0,039	0,188	0,020	0,256
900	0,145	0,397	0,059	0,119	0,043	0,166	0,015	0,248

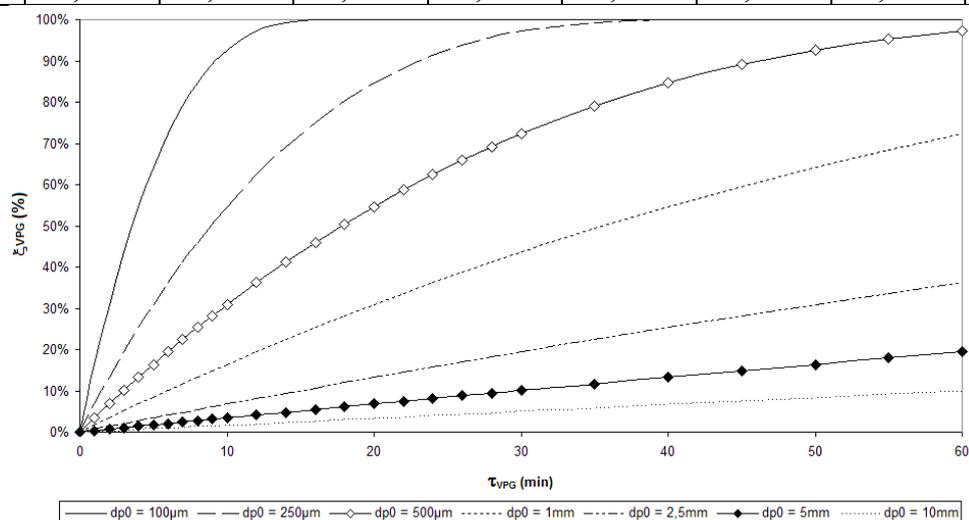


Figure 25 - Avancement de la réaction de vapogazéification du char en fonction du temps de réaction (temps de séjour) et de la taille initiale des particules de char

$T_G = 800^\circ C, P_{H_2O} = 0,6 \text{ atm}$, [Hemati (1984)]

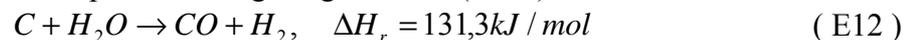
1.a.ii. Vapogazéification et Water-Gas Shift

Les produits de la pyrolyse en présence de vapeur d'eau introduite pour assurer la fluidisation et celle générée lors du séchage et de la pyrolyse de la biomasse subissent des transformations complexes mettant en jeu des réactions hétérogènes (solide/gaz) et homogènes (gaz/gaz). L'étude de l'équilibre thermodynamique du système a permis de

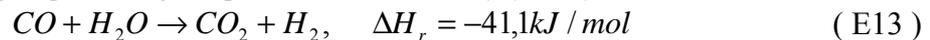
considérer deux réactions comme prépondérantes dans le système réactif complet : la réaction de vapogazéification du carbone (E12) et la réaction de Water-Gas Shift (E13). Ces deux réactions ont donc été prises en compte dans la simulation du réacteur de vapogazéification.

- ★ Le taux de conversion de la réaction de vapogazéification du carbone résiduel de la pyrolyse est un degré de liberté du modèle. Il est borné pour éviter au modèle d'aboutir à un taux de conversion de 0 ou de 100%, ce qui correspondrait physiquement à un temps de séjour des particules de char dans le lit fluidisé respectivement nul ou infini. La modification de ce taux de conversion a un impact sur les débits de sortie du réacteur de vapogazéification, sur l'énergie consommée par la réaction dans ce même réacteur, ainsi que sur la quantité de carbone disponible pour la combustion dans le second réacteur. Physiquement, il est possible de modifier ce taux de conversion en modifiant le temps de séjour des particules de biomasse et de char dans le lit fluidisé de gazéification.
- ★ Le taux de conversion de la réaction de Water-Gas Shift (WGS) par rapport au monoxyde de carbone est fixé comme paramètre par l'utilisateur, bien qu'il dépende de la géométrie du réacteur et donc du temps de séjour des gaz.

Vapogazéification du char en phase hétérogène gaz/solide (E12):



Réaction de Water-Gas Shift (suivant la nature du média fluidisé, elle peut être considérée comme une réaction gaz/gaz catalysée par un solide ou non) (E13):



1.a.iii. Combustion

L'intégralité du carbone demeurant après les réactions de pyrolyse et de vapogazéification est considérée consommée dans le lit entraîné destiné à la combustion (E14). L'énergie libérée par la combustion est intégralement transférée au gaz, puis aux particules d'olivine, recyclées dans le gazéifieur. Pour compléter le modèle, la zone de combustion comporte également des entrées **d'eau de refroidissement** ainsi que de **combustible d'appoint**, composé d'une partie des gaz de synthèse produits par le procédé recyclé ou de gaz naturel extérieur au procédé.



1.b. Bilan enthalpique

Il s'appuie entièrement sur les débits calculés par le bilan matière. L'objectif est de produire au combusteur l'énergie nécessaire pour entretenir les réactions globalement endothermiques du gazéifieur (Figure 26).

Pour ce bilan, les flux enthalpiques des courants sont calculés à partir de l'enthalpie de formation et la chaleur sensible des différents constituants. L'enthalpie de formation de la biomasse a été évaluée à partir de son Pouvoir Calorifique Inférieur, propriété plus couramment utilisée dans le cas des combustibles. Le pouvoir calorifique d'un combustible est la quantité de chaleur dégagée par la combustion complète et stœchiométrique d'un kilogramme de biomasse sèche dans les conditions normales de température et de pression. À l'inverse du Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS), qui prend en compte la chaleur de condensation de la vapeur d'eau produite par la combustion, le Pouvoir Calorifique Inférieur (PCI) considère que l'eau résultant de la réaction reste dans les fumées à l'état vapeur (en valeur absolue, $PCS > PCI$).

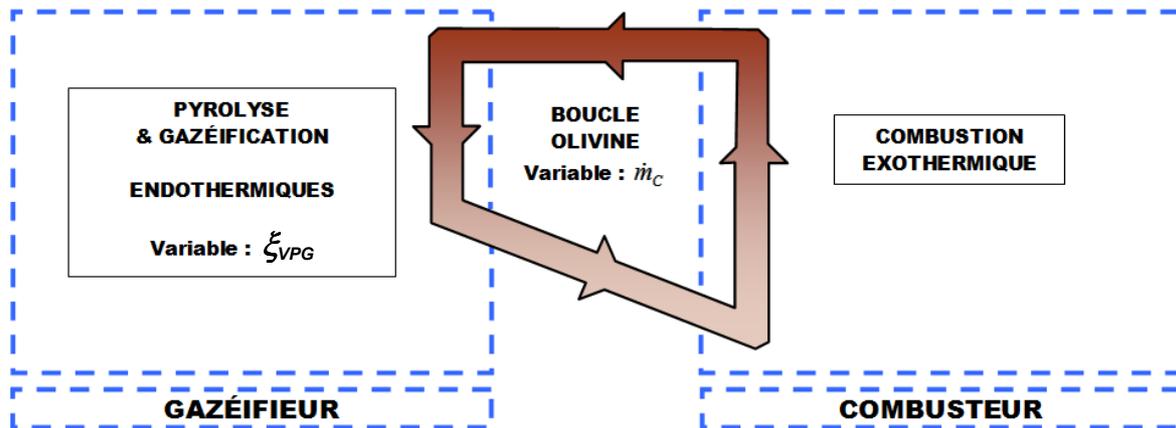


Figure 26 - Représentation schématique de l'équilibre énergétique entre les deux zones de réactions

1.c. Résolution numérique

La résolution numérique est le cœur du modèle. Elle s'appuie sur la conservation de l'énergie en entrée et en sortie du gazéifieur d'une part et du combusteur d'autre part (le bilan enthalpique de chaque unité doit être nul). Pour cela, deux variables ayant un effet à la fois sur le bilan enthalpique du gazéifieur et du combusteur ont été isolées :

- ★ Le **débit de circulation** des particules du média caloporteur \dot{m}_C . Il permet de contrôler le flux d'énergie transférée du combusteur vers le gazéifieur.
- ★ La fraction massique de char dans le courant de média caloporteur à l'entrée du combusteur. Il s'agit d'un paramètre clé qui fixe la température maximale de média caloporteur en sortie du combusteur. La valeur de cette fraction massique dépend directement du **taux d'avancement de la vapogazéification du char** ξ_{VPG} . Ce dernier dépend du temps de séjour des particules dans le gazéifieur (donc de la géométrie du gazéifieur et du débit de circulation) et de la cinétique de la réaction dépendant de la composition de l'atmosphère gazeuse.

Lors de la résolution, les cas suivants peuvent être rencontrés :

- ★ taux d'avancement ξ_{VPG} trop faible : excès de char au combusteur, température trop importante en sortie du combusteur.
- ★ taux d'avancement ξ_{VPG} trop important : défaut de char au combusteur, température de consigne en sortie du combusteur impossible à atteindre.

Pour le premier cas le modèle introduit un terme puits au combusteur qui représente l'injection d'un courant d'eau de refroidissement. Dans le second cas, il considère l'ajout d'un terme source simulé par un combustible d'appoint via du gaz naturel ou le recyclage d'une partie du gaz de synthèse produit.

Ainsi pour chaque configuration de procédé modélisée, il existe pour le couple de variables (\dot{m}_C & ξ_{VPG}) un point de fonctionnement pour lequel les bilans enthalpiques du gazéifieur et du combusteur sont bouclés et qui correspond à la convergence du modèle. Ce point correspond aux critères suivants :

- ★ assurer la fraction molaire en oxygène répondant aux normes imposées par la législation dans les fumées en sortie du combusteur (débit d'air en entrée du combusteur),
- ★ minimiser la quantité de gaz de synthèse recyclé dans le combusteur pour en maximiser la production,
- ★ minimiser la quantité d'eau de refroidissement injectée.

Pour exploiter les résultats, des critères de performances du pilote ont été choisis en plus des résultats directs du modèle mentionnés ci-dessus :

- ★ la composition du gaz de synthèse sec, pour évaluer la qualité du gaz produit,
- ★ le rendement massique du pilote, défini comme la masse de gaz synthèse sec produit en régime permanent par 1 kg de biomasse sèche,
- ★ le rendement énergétique, défini comme le rapport entre l'énergie dégagée par la combustion du gaz de synthèse sec produit par 1 kg de biomasse sèche et l'énergie dégagée par la combustion de la même quantité de biomasse sèche.

1.d. Pré-dimensionnement

Ce modèle a été appliqué pour déterminer les conditions optimales de fonctionnement de notre unité pilote (chapitre 2.1, page 91). Les conditions opératoires retenues ont été définies par rapport au cahier des charges et regroupées dans la dernière colonne du tableau 8. L'opération de gazéification est effectuée à $T_G = 800^\circ\text{C}$ et la combustion de char doit nous fournir une température de média caloporteur circulant du combusteur vers le gazéifieur de $T_C = 900^\circ\text{C}$. Le taux de conversion minimum de la vapogazéification du char est fixé arbitrairement à 30%.

Tableau 8 - Paramètres de contrôle du modèle 0D

Variable	Description	Unité	Bornes	Référence
\dot{m}_B	Débit d'alimentation de biomasse humide	kg/h	0 / 200 000	20 kg/h
X_H	Taux d'humidité de la biomasse (défini par rapport à la biomasse humide)	%	0 / 60	30%
X_V	Taux de vapeur (rapport entre débit de la vapeur de fluidisation et le débit de biomasse humide)	%	5 / 100	20%
PCI_B	Pouvoir Calorifique Inférieur de la biomasse	kJ/kg	-20 000 / -12 000	-18 000 kJ/kg
CH_xO_y	Formule chimique de la biomasse	-	-	$CH_{1,36}O_{0,68}$
x_{O_2out}	Excès d'oxygène en sortie du combusteur	%	0 / 10	6%
x_{HGdS}	Taux d'humidité du gaz de synthèse recyclé	%	0 / 60	8%
T_G	Température du lit fluidisé du gazéifieur	$^\circ\text{C}$	700 / 900	800°C
T_C	Température en tête du lit entraîné du combusteur	$^\circ\text{C}$	750 / 1100	900°C
T_V	Température de la vapeur de fluidisation	$^\circ\text{C}$	100 / 600	400°C
T_A	Température de l'air d'entraînement du combusteur	$^\circ\text{C}$	25 / $T_C - 100$	600°C
T_B	Température d'alimentation de la biomasse	$^\circ\text{C}$	10 / 100	25°C
T_{GdS}	Température du gaz de synthèse recyclé	$^\circ\text{C}$	25 / T_G	80°C
ξ_{WGS}	Taux de conversion de la réaction WGS	%	0 / 80	50%
$\xi_{VPG \min}$	Taux de conversion minimum de la vapogazéification	%	5 / 95	30%
$\dot{H}_{S/P}$	Flux enthalpique d'appoint dans le combusteur permettant de simuler un refroidissement ou apport de combustible imposé en continu	kW	-5 000 / 5 000	0 kW

À partir de ces résultats, le modèle permet de calculer entre autres un débit de circulation de 215 kg/h, et un débit d'air de combustion de 26 kg/h (tableau 9). Pour déterminer les paramètres géométriques du pilote, le gazéifieur est considéré comme un mélangeur parfait vis-à-vis du solide (média caloporteur et char), et le combusteur est modélisé comme un réacteur piston vis-à-vis des deux phases. Le dimensionnement nécessite également d'être renseigné sur :

- ★ Les propriétés des particules de média caloporteur (masse volumique et diamètre moyen de la distribution).
- ★ Les propriétés des particules de la biomasse et surtout du char (masse volumique et taille moyenne des granulés).
- ★ Les lois cinétiques des réactions de vapogazéification du char et de combustion.
- ★ Les lois empiriques et semi-empiriques permettant d'estimer les paramètres hydrodynamiques des lits fluidisés denses ou entraînés.

Ces considérations cinétiques et hydrodynamiques sont présentées en détail dans les annexes du chapitre 2.1, page 91, où se trouvent l'ensemble des règles de design du pilote. Dans cet exemple, les propriétés suivantes ont été prises en compte :

- ✓ Média caloporteur : olivine, $d_{p,ol} = 265 \mu\text{m}$, $\rho_{p,ol} = 3040 \text{ kg/m}^3$,
- ✓ Particules de char : $d_{p,ch} = 500 \mu\text{m}$, $\rho_{p,ch} = 600 \text{ kg/m}^3$.

Remarque : la dévolatilisation instantanée de la biomasse par pyrolyse conduit à la formation d'une importante quantité de gaz (équivalent à 80% massique de la biomasse introduite). Ce phénomène engendre une modification importante du débit gazeux, autrement dit de la vitesse du gaz. Dans le modèle, les règles de design employées pour estimer la section du gazéifieur reposent sur la conservation de la vitesse de gaz sur toute la hauteur du gazéifieur. Par conséquent, le calcul aboutit à un élargissement de la section en haut du réacteur. La vitesse du gaz à la base du réacteur doit assurer un mélange convenable entre le média et le char. Cet aspect est présenté en détail dans le chapitre 2.4 (page 243).

Les résultats du pré-dimensionnement ainsi effectués sont regroupés avec les résultats de bilan dans le tableau 9.

Tableau 9 - Critères de résultats des bilans et du pré-dimensionnement du modèle 0D

Variable	Description	Unité	Référence
\dot{m}_C	Débit de circulation des particules	kg/h	215 kg/h
ξ_{VPG}	Taux d'avancement optimal de la vapogazéification	%	30%
X_{GdS}	Taux de recyclage dans le combusteur du gaz de synthèse produit dans le gazéifieur	%	1,5%
\dot{m}_{air}	Débit d'air en entrée du combusteur	kg/h	26 kg/h
\dot{m}_{H_2O}	Débit d'eau de refroidissement	kg/h	-
D_{Gped}	Diamètre en pied du gazéifieur	m	0,11 m
$D_{Gtête}$	Diamètre en tête du gazéifieur	m	0,20 m
H_G	Hauteur du gazéifieur	m	2,5 m
D_C	Diamètre combusteur	m	0,09 m
H_C	Hauteur du combusteur	m	6,5 m
R_e	Rendement énergétique simplifié du procédé	%	91%

2. RÉSULTATS PRINCIPAUX

Une analyse de sensibilité a été menée sur chacun de ces paramètres. Cette partie regroupe les résultats principaux et les conclusions majeures de cette étude. Sur certaines courbes, un point de rupture apparaît dans la continuité de la courbe. C'est la conséquence d'une des contraintes du modèle, qui impose un taux d'avancement minimum de 30% pour la vapogazéification. Sans cette contrainte, le modèle pourrait converger vers un taux d'avancement très faible, voire nul. Or, ce taux d'avancement est physiquement lié au temps

de séjour des particules dans le lit fluidisé du gazéifieur, et donc à la géométrie du gazéifieur. Un taux d'avancement trop faible ou nul impliquerait un volume de réacteur trop faible ou nul, ce qui est physiquement impossible.

2.a. Débit d'alimentation de biomasse

L'ensemble des débits calculés par bilan matière est directement proportionnel à la quantité de biomasse introduite. Le débit de biomasse joue donc un rôle prépondérant sur l'énergie consommée dans le gazéifieur et produite dans le combusteur, et donc sur le débit de circulation des particules responsable du transfert de l'énergie entre les deux pôles de réaction (Figure 27.a). Le rapport entre le débit de circulation du média caloporteur et le débit d'alimentation de biomasse est constant, de l'ordre de 10.

Les figures 27.b et 27.c montrent que les diamètres des réacteurs (gazéifieur, combusteur) augmentent avec le débit de biomasse. Ces diamètres sont calculés en se basant sur les critères hydrodynamiques de la phase gaz pour assurer une fluidisation convenable tout en évitant l'envol de particules dans le gazéifieur et un entraînement correct des particules dans le combusteur.

Le débit de circulation des particules optimal calculé par le modèle 0D est lié au débit d'alimentation de biomasse par une loi linéaire, dont le coefficient directeur dépend des conditions de simulation fixées pour les autres paramètres (Figure 27.a).

2.b. Pouvoir Calorifique Inférieur de la biomasse

Le Pouvoir Calorifique Inférieur de la biomasse (PCI_B) dépend du type de biomasse considéré (cf. exemples du Tableau 10). Par convention, les valeurs de PCI sont négatives. Cependant, la représentation graphique est réalisée en valeur absolue.

L'impact du PCI sur le comportement du procédé a été étudié en considérant que le comportement réactif de la biomasse est indépendant de son PCI . En effet, on considère que le taux de conversion du carbone et la composition du produit gazeux sec obtenu lors de la pyrolyse sont indépendants de la nature de la biomasse. Ainsi, les bilans élémentaires sur le carbone, l'hydrogène et l'oxygène entre la biomasse et le gaz produit permettent de réajuster les paramètres stœchiométriques de la pyrolyse.

Par ailleurs, certains auteurs ont démontré qu'à haute température, la composition de gaz sec est indépendante de la nature de la biomasse [El Ghezal (1983)].

Tableau 10 - Exemples de valeurs du PCI_B de certains types de combustibles potentiellement utilisables en gazéification (Base de données ECN Phyllis (2009))

Type de bois	PCI_B (kJ/kg)
Peuplier	-19 380
Pin	-18 820
Chêne	-18 700
Bouleau	-18 700
Saule	-17 850
Tournesol	-16 000
Purin animal	-14 000
Plastique	-12 000

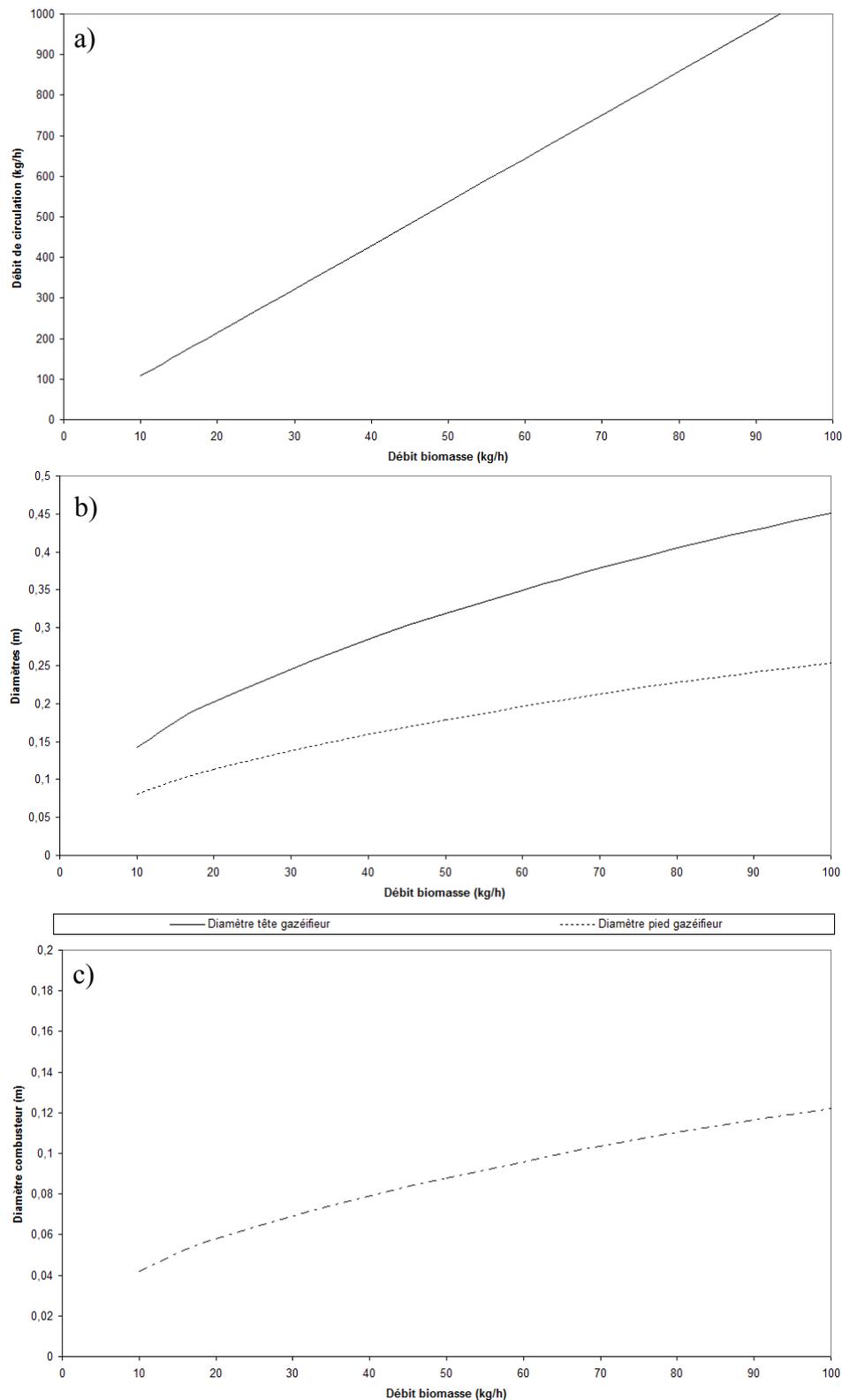


Figure 27 - Influence du débit d'alimentation de biomasse sur le pré-dimensionnement du procédé:
 a) débit de circulation b) diamètres pied et tête du gazéifieur c) diamètre combusteur
 $X_H = 30\%$, $X_V = 20\%$, $\xi_{WGS} = 30\%$, $PCI_B = -18\ 000\ \text{kJ/kg}$, $T_G = 800^\circ\text{C}$, $T_C = 900^\circ\text{C}$

À titre d'exemple, lorsque la valeur du PCI de la biomasse est inférieure à 18 000 kJ/kg, le débit de char introduit dans le combusteur n'est pas suffisant pour pérenniser

les réactions de gazéification. Il est donc nécessaire de consommer une partie du gaz de synthèse produit, dont la quantité croît avec la réduction du *PCI*.

Par ailleurs, on remarque qu'un point de rupture apparaît sur la courbe de l'évolution du taux de conversion de char (ξ_{VPG}), qui n'est que la conséquence de la contrainte imposée sur le taux de vapogazéification ($\xi_{VPG} > \xi_{VPGmin}$, ici 30%).

Lorsque le *PCI* de la biomasse dépasse 18 000 kJ/kg, les résultats de simulation montrent que le système est excédentaire en énergie. Pour garder une température de média caloporteur en sortie de combusteur constante, il faut alors augmenter le taux de conversion de char dans le gazéifieur en modifiant les conditions opératoires pour augmenter le temps de séjour. En effet, la figure 28.b montre qu'en l'absence de refroidissement du combusteur, l'augmentation du *PCI* nécessite une réduction du débit de circulation. Dans ce cas, le procédé présente une très grande souplesse vis-à-vis des conditions opératoires.

Enfin, l'effet du *PCI* sur les rendements (massique et énergétique) du procédé est présenté sur la figure 28.c. Elle montre que ces grandeurs augmentent avec le *PCI*. De plus, pour des valeurs de *PCI* dépassant 19 000 kJ/kg, les rendements massique et énergétique dépassent respectivement $1 \text{ kg}_{\text{gaz_sec}}/\text{kg}_{\text{biomasse_sèche}}$ et 100%. Ce phénomène est attribué à la comptabilisation d'une partie de la vapeur d'eau transformée en gaz utile. Précisons que le rendement énergétique tel qu'il est défini ne doit pas être confondu avec le rendement énergétique global du procédé.

2.c. Températures du réacteur

Pour une température du combusteur fixée, l'augmentation de la température du gazéifieur peut engendrer les effets suivants :

- ★ une augmentation du débit de circulation provoquée par la diminution de l'écart de température entre les deux pôles de réaction. L'énergie transférée peut en effet être évaluée par (E15). Plus l'écart entre les températures du gazéifieur et du combusteur est faible, plus le débit doit être important pour conserver un transfert d'énergie constant (Figure 29.a).

$$\dot{H}_{\text{transférée}} = \dot{m}_c C_{p_{ol}} (T_C - T_G) \quad (\text{E15})$$

- ★ une réduction de la quantité de char formée lors de la pyrolyse. En effet, le tableau Tableau montre qu'une augmentation de la température du gazéifieur T_G de 700 à 900°C réduire le coefficient stœchiométrique κ de 0,31 à 0,25.

À ces deux phénomènes antagonistes, on peut ajouter que l'augmentation de la température dans le gazéifieur favorise les réactions endothermiques de gazéification, en particulier la réaction de vapogazéification du carbone (aussi bien sur le plan thermodynamique que cinétique). La figure 29.b montre que le système devient déficitaire en énergie pour des températures supérieures à 800°C ($X_{Gds} > 0$). Pour une température du gazéifieur de 850°C, le taux de recyclage de gaz de synthèse est de l'ordre de 10%.

En ce qui concerne l'effet de la température du combusteur pour une température du gazéifieur fixée, la figure 29.c montre une baisse significative du débit de circulation avec l'augmentation de la température du combusteur. Il passe de 600 à 250 kg/h lorsque la température est augmentée de 840 à 900°C.

Les résultats sont complètement similaires quand on étudie l'influence des niveaux de température en gardant un écart de température de 100°C constant entre les deux réacteurs. Seul le débit de circulation des particules subit une évolution moins franche quand l'écart des températures est constant (Figure 30).

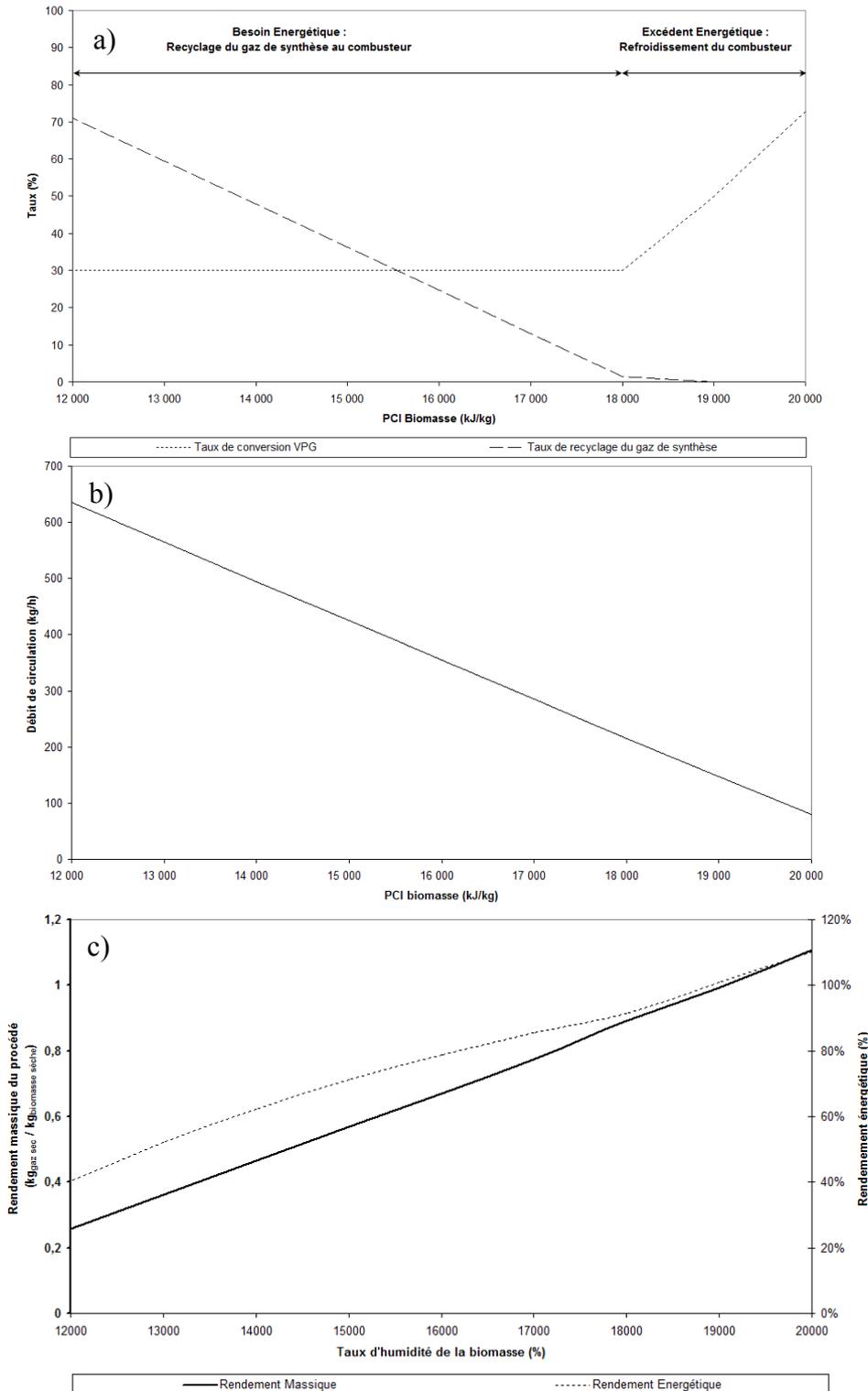


Figure 28 - Influence du Pouvoir Calorifique Inférieur de la biomasse
a) Taux de vapogazéification du char et de recyclage du gaz de synthèse
b) Débit de circulation du média caloporteur
c) Rendements massique et énergétique du pilote
 $\dot{m}_B = 20 \text{ kg/h}$, $X_H = 30\%$, $X_V = 20\%$, $\xi_{WGS} = 30\%$, $T_G = 800^\circ\text{C}$, $T_C = 900^\circ\text{C}$

L'équilibre thermique du procédé n'est pas fortement perturbé par ces variations de températures. Lors de la recherche de l'équilibre par résolution numérique, les phénomènes antagonistes minimisent les variations du rendement énergétique et des fractions molaires des

produits. La température imposée en tête du combusteur a, elle aussi, peu d'impact sur les produits de sortie.

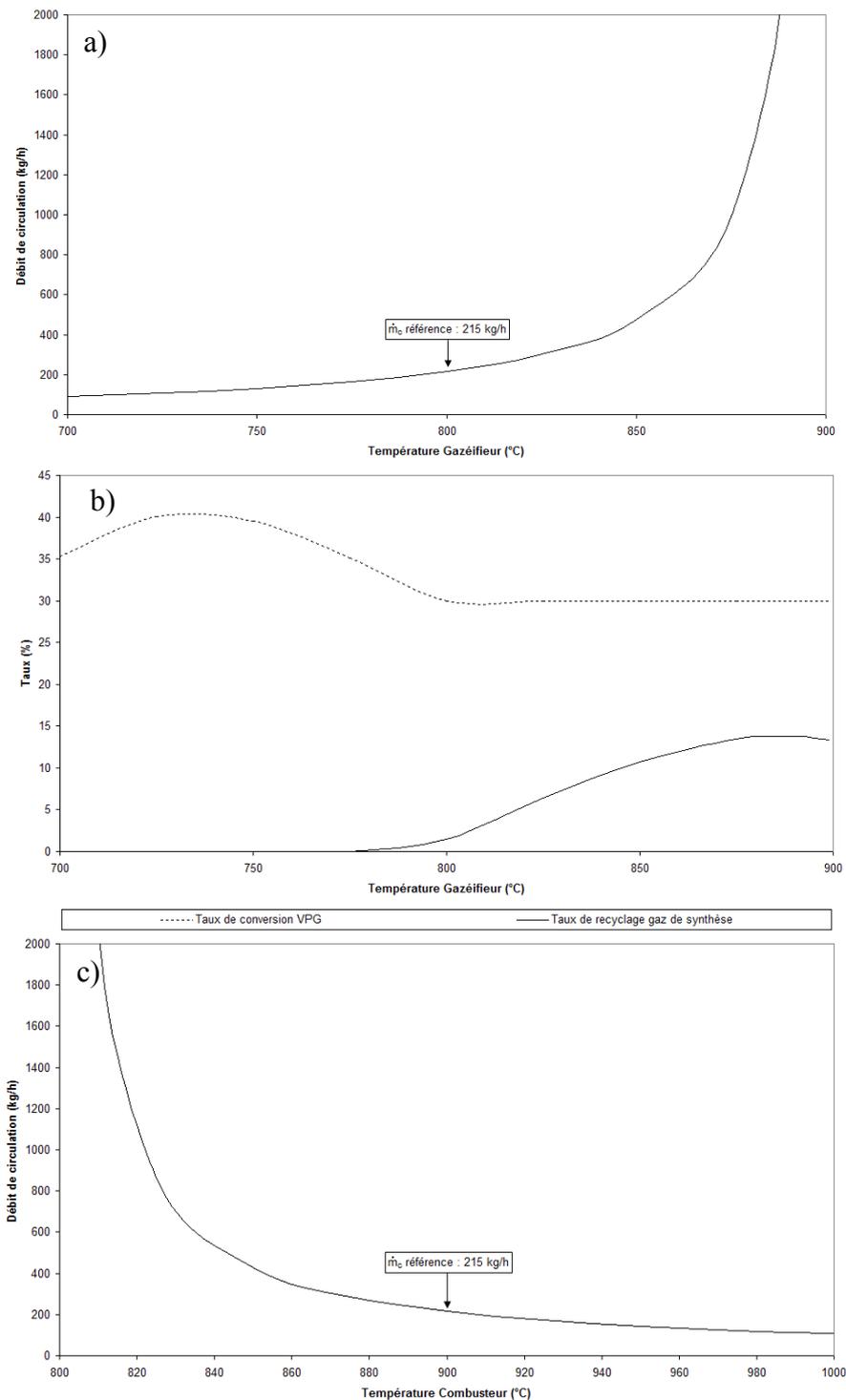


Figure 29 - Influence des températures de réacteurs

$\dot{m}_B = 20 \text{ kg/h}$, $X_H = 30\%$, $X_V = 20\%$, $\xi_{WGS} = 30\%$, $PCI_B = -18\,000 \text{ kJ/kg}$

a) Évolution du débit de circulation pour : T_G variable, $T_C = 900^\circ\text{C}$

b) Taux de conversion et VPG et taux de recyclage du gaz de synthèse

c) Évolution du débit de circulation pour : $T_G = 800^\circ\text{C}$, T_C variable

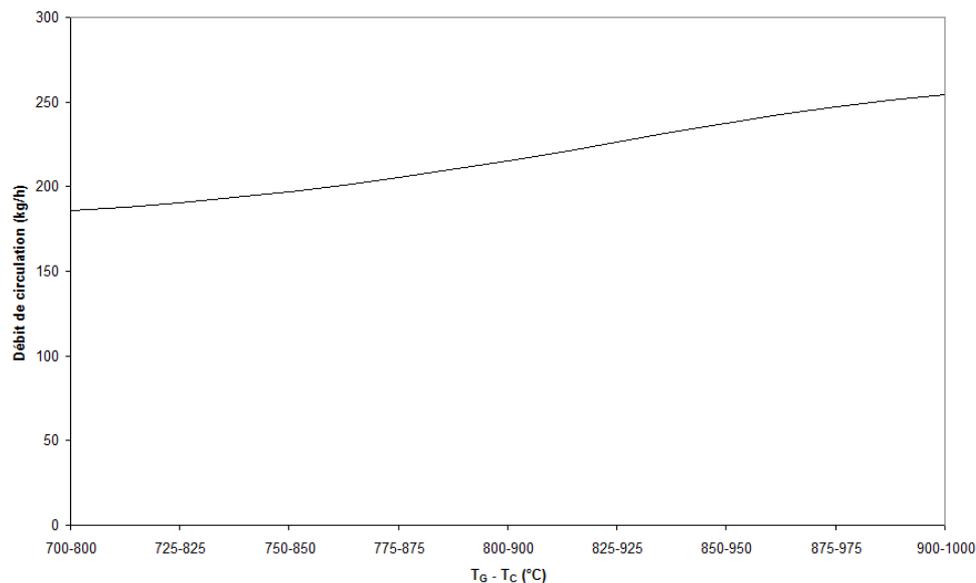


Figure 30 - Débit de circulation de particules en fonction de la température des deux réacteurs
Écart de températures constant : $T_C = T_G + 100^\circ\text{C}$

$$\dot{m}_B = 20 \text{ kg/h}, X_H = 30\%, X_V = 20\%, \xi_{WGS} = 30\%, PCI_B = -18\,000 \text{ kJ/kg}$$

2.d. Humidité de la biomasse

La quantité d'eau apportée au réacteur par la biomasse via son humidité est globalement néfaste au rendement du procédé. L'humidité introduite à l'état liquide et à la température de la biomasse (25°C) génère en effet un terme puits d'énergie important.

Les figures 31.a, et 31.c montrent qu'une augmentation du taux d'humidité de la biomasse conduit à une augmentation du débit de circulation de solide et à des diminutions significatives des rendements massiques et thermiques du procédé. Par ailleurs la figure 31.b indique clairement que les réactions de gazéification deviennent déficitaires en énergie pour les taux d'humidité supérieurs à 30%. Dans ce cas, un appoint d'énergie externe est nécessaire ($X_{GdS} > 0$).

L'ensemble de ces résultats permet de conclure qu'un séchage préalable de la biomasse est fortement conseillé lorsque son taux d'humidité est supérieur à 30%.

2.e. Taux de conversion Water-Gas Shift

La réaction WGS peut avoir lieu en phase gaz, ou peut être catalysée par le média caloporteur. Il a donc été supposé que le taux de conversion de cette réaction peut être considéré à part. Il est également possible de considérer le module de taux de conversion WGS comme un réacteur en série du gazéifieur permettant de corriger la fraction molaire relative de l'hydrogène et du monoxyde de carbone du courant, selon l'usage du gaz de synthèse. La réaction, sur catalyseur, peut alors être favorisée par un abaissement de la température et/ou une augmentation de la pression partielle de vapeur d'eau.

La réaction de WGS étant exothermique, augmenter son taux de conversion diminue le besoin énergétique du gazéifieur et comme auparavant, diminue le débit de circulation (Figure 10). On peut également observer l'évolution des fractions molaires sèches des incondensables en sortie du procédé (Figure 33) pour constater que le rapport molaire H_2/CO , de 0,5 à la sortie de l'étape de vapogazéification du char, peut être amené à plus de 3 si un taux de conversion WGS de 65% est atteint.

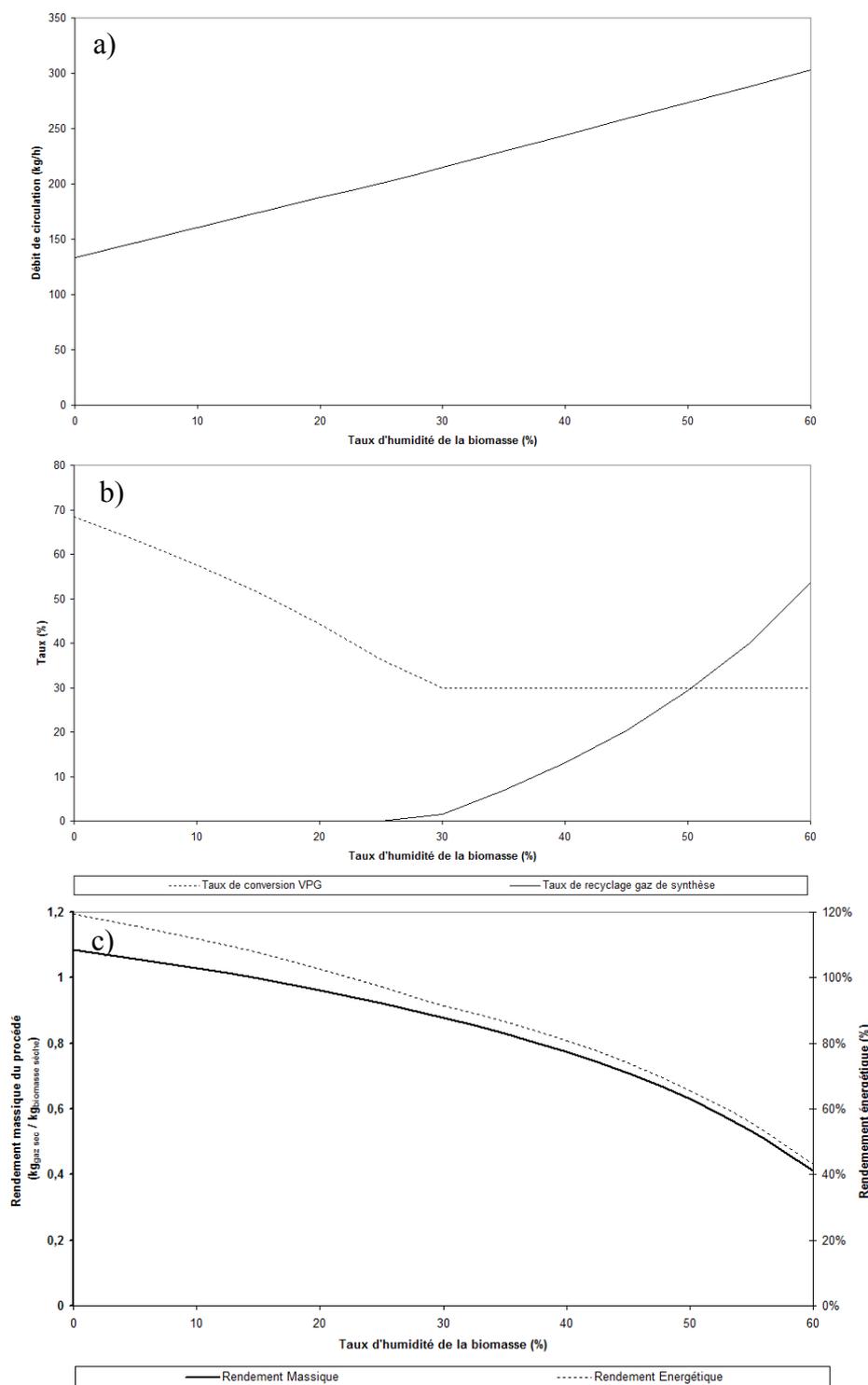


Figure 31 - Influence du taux d'humidité de la biomasse sur le comportement du procédé

a) Débit de circulation

b) Taux d'avancement vapogazéification et taux de recyclage des gaz de synthèse

c) Rendements massique et énergétique

$\dot{m}_B = 20 \text{ kg/h}$, $X_V = 20\%$, $\xi_{WGS} = 30\%$, $PCI_B = -18\,000 \text{ kJ/kg}$, $T_G = 800^\circ\text{C}$, $T_C = 900^\circ\text{C}$

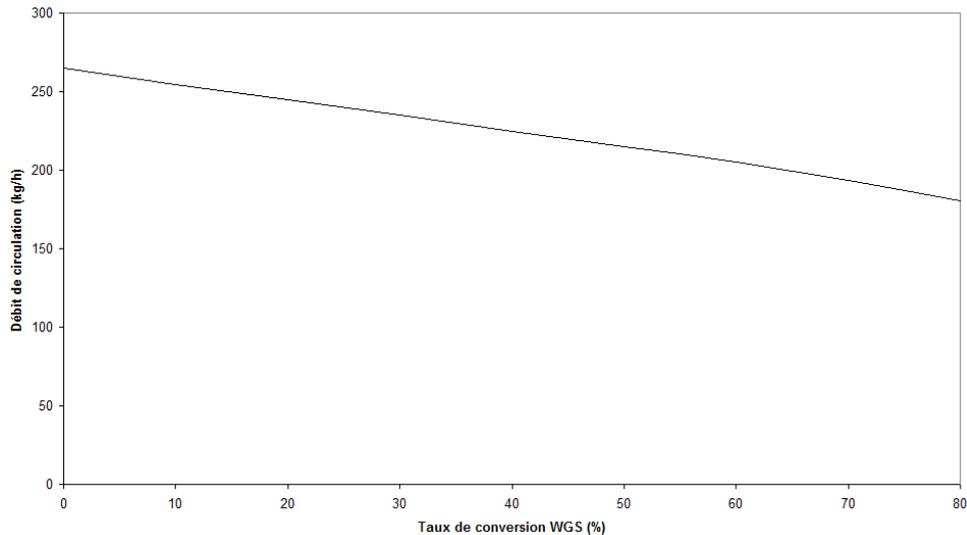


Figure 32 - Débit de circulation de particules en fonction du taux de conversion imposée pour la réaction de WGS

$$\dot{m}_B = 20 \text{ kg/h}, X_H = 30\%, X_V = 20\%, PCI_B = -18\,000 \text{ kJ/kg}, T_G = 800^\circ\text{C}, T_C = 900^\circ\text{C}$$

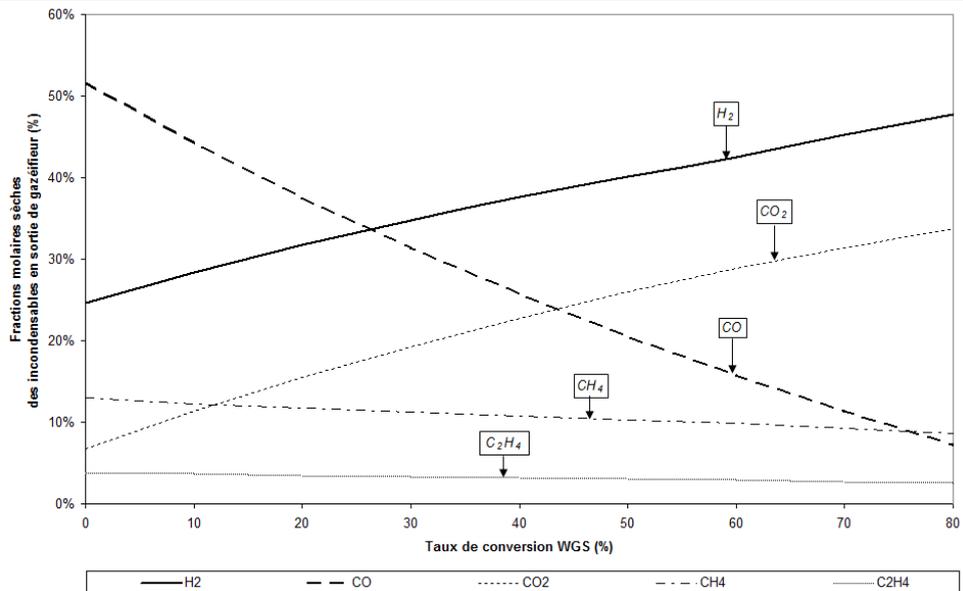


Figure 33 – Fractions molaires sèches des incondensables sortant du gazéifieur en fonction du taux de conversion imposée pour la réaction de WGS

$$\dot{m}_B = 20 \text{ kg/h}, X_H = 30\%, X_V = 20\%, PCI_B = -18\,000 \text{ kJ/kg}, T_G = 800^\circ\text{C}, T_C = 900^\circ\text{C}$$

2.f. Bilan de pression

Finalement, à partir de ce modèle, en tenant compte des conclusions tirées de l'étude de sensibilité, nous avons fixé les paramètres géométriques de notre pilote qui est décrit dans le chapitre 2.1, page 95. Il est schématisé sur la figure 25. Pour pouvoir prédire le profil de pression global du pilote ainsi dimensionné, un bilan de pression a été réalisé à partir des propriétés des courants évaluées par le modèle présenté ci-avant. Il prend en compte les calculs de perte de charge théoriques des différentes parties du procédé, en partant de l'hypothèse que la pression au niveau de la sortie des gaz est égale à la pression atmosphérique. Le bilan de pression prend en compte les pertes de charges :

- ★ des zones fluidisées,
- ★ des zones de transport pneumatique,
- ★ des cyclones,

★ des distributeurs.

Il permet d'évaluer la hauteur de solide au niveau du gazéifieur pour obtenir une perte de charge motrice au niveau de la déverse (la pression en pied du gazéifieur doit être supérieure à la pression dans le combusteur au niveau de la connexion avec la déverse), ainsi que la hauteur de solide dans le standpipe. Ces hauteurs sont la conséquence de l'équilibre de pression entre le ciel du gazéifieur et le standpipe. De plus, ce bilan simple a permis d'évaluer la faisabilité de plusieurs systèmes de transfert de particules du gazéifieur vers le combusteur, via leur profil de pression.

La perte de charge de l'ensemble des zones fluidisées (gazéifieur, combusteur, déverse et standpipe) est calculée à partir de la hauteur de solide considérée (E16).

$$\Delta P_{LF} = \rho_p g H_{LF} (1 - \varepsilon_{LF}) \quad (E16)$$

La perte de charge de la zone de transport pneumatique doit tenir compte de plusieurs termes générant de la perte de charge [Konno et Saito, (1969)] : l'accélération des gaz (E17), l'accélération du solide (E18), le frottement gaz paroi (E19), le frottement solide paroi (E20), la pression hydrostatique du solide (E21) et la pression hydrostatique du gaz (E22).

$$\Delta P_1 = \frac{1}{2} \rho_g \varepsilon U_g^2 \quad (E17)$$

$$\Delta P_2 = \frac{1}{2} \rho_p (1 - \varepsilon) U_p^2 \quad (E18)$$

$$\Delta P_3 = 2 \frac{0,046}{\text{Re}^{0,2}} U_g^2 \rho_g \frac{H}{D_c} \quad (E19)$$

$$\Delta P_4 = 0,057 \frac{G_p H_c g}{\sqrt{g D_c}} \quad (E20)$$

$$\Delta P_5 = \rho_p H_c (1 - \varepsilon) g \quad (E21)$$

$$\Delta P_6 = \rho_g H_c \varepsilon g \quad (E22)$$

La perte de charge des cyclones est plus difficile à évaluer, puisqu'elle nécessite de connaître le débit de solide. La perte de charge d'un cyclone est évaluée à partir de (E23), adaptée de Sheperd et Lappel (1940). Pour cela, il est nécessaire de calculer la perte de charge du cyclone à vide (E24), et le calcul du coefficient ξ_{cycl} , par la relation (E25), de Sheperd et Lappel (1940) ou (E26) de Casal et Martinez (1983).

$$\Delta P_{cycl} = \frac{\Delta P_{cycl, vide}}{0,272 \sqrt{\frac{\dot{m}_c \rho_g}{\dot{m}_g} + 1}} \quad (E23)$$

$$\Delta P_{cycl, vide} = \xi_{cycl} \frac{\rho_g U_E^2}{2} \quad (E24)$$

$$\xi_{cycl} = 16 \frac{a b}{D_{sortie}^2} \quad (E25)$$

$$\xi_{cycl} = 11,3 \left(\frac{a b}{D_{sortie}^2} \right)^2 + 3,33 \quad (E26)$$

Le bilan de pression ainsi réalisé a permis de réaliser plusieurs études :

★ Prédiction de l'équilibre de pression entre le gazéifieur et le combusteur. On cherche principalement à vérifier que la différence de pression aux bornes de la déverse est motrice pour la circulation des particules (pression du côté gazéifieur plus importante que celle du côté combusteur).

- ★ Prédiction de la hauteur de solide fluidisé dans le standpipe. Cette hauteur résulte de l'équilibre de pression entre le ciel du gazéifieur et du standpipe (qui dépendent des cyclones).

Une fois le pilote LFC construit et caractérisé, les équations du modèle ont été légèrement modifiées pour représenter au mieux son comportement. À titre d'exemple, la porosité utilisée pour le calcul de la perte de charge de la zone fluidisée du standpipe a été augmentée dans le modèle pour s'approcher des conditions réelles observées. La figure 34 permet la comparaison d'un profil réel établi lors de la circulation de 30 kg de sable (cf. Chapitre 2.2, page 151) avec le profil prédit par le modèle. On constate que l'allure globale du profil est comparable, et que les règles de design utilisées sont satisfaisantes : différence de pression aux bornes de la déverse, hauteurs de solides. On remarque cependant que les pertes de charge des deux cyclones sont sous estimées par le modèle, en particulier celle du cyclone du combustible. Cette imperfection du modèle peut mener à des résultats erronés dans le cas d'étude aux limites des bornes d'étude (faible ou forte masse de solide, par exemple).

Un paragraphe complet du chapitre 2.2 (page 150) est consacré à l'analyse des conditions opératoires sur l'évolution du profil de pression.

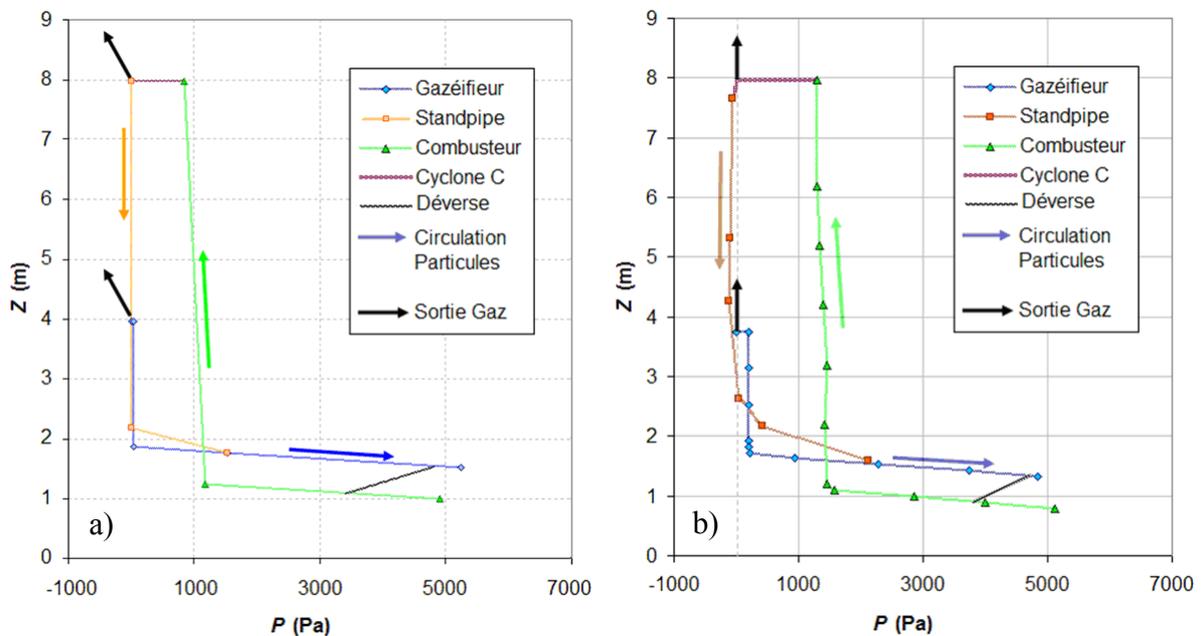


Figure 34 – Comparaison des profils de pression du LFC
a) Prédications du modèle b) Mesures sur le pilote

CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons présenté sommairement le principe d'un modèle 0D utilisé pour effectuer une étude de sensibilité sur les unités de gazéification en lit fluidisé circulant. Outre les bilans de matière et enthalpiques, la cinétique des réactions de vapogazéification de char, de Water Gas Shift et de combustion de char sont introduites dans le modèle en assimilant le gazéifieur et le combustible à des réacteurs idéaux (réacteur agité continu et piston).

À partir de ce modèle, nous avons identifié comme paramètres clés le débit de biomasse, la température du gazéifieur, la nature de biomasse (en particulier son Pouvoir

Calorifique Inférieur) et le diamètre des particules de char, jouant un rôle majeur dans la cinétique de vapogazéification du char

La teneur en eau de la biomasse a un effet significatif et néfaste sur les rendements massique et énergétique du procédé, surtout pour des valeurs supérieures à 30%.

Le système devient déficitaire en énergie lorsque le *PCI* de biomasse devient inférieur à 18 000 kJ/kg. Dans ce cas, un apport d'énergie externe ou le recyclage d'une fraction de gaz de synthèse vers le combusteur est nécessaire.

En introduisant dans ce modèle les lois hydrodynamiques propres au comportement des lits fluidisés denses et transporté formant le lit fluidisé circulant ainsi que les lois cinétiques, il permet d'être utilisé comme un outil de pré-dimensionnement.

À partir des lois utilisées pour prédire des pertes de charge dans les différents éléments de l'unité de vapogazéification de biomasse en lit fluidisé circulant (gazéifieur, combusteur, déverse, standpipe, cyclones...), le profil de pression dans l'ensemble de l'unité a pu être établi (module de bilan de pression). Les informations fournies par ce module permettent de mieux choisir les paramètres géométriques et l'agencement des différents éléments de l'unité.

En conclusion, le modèle ainsi établi, malgré sa simplicité, peut être considéré comme un outil qui peut réaliser à la fois le pré-dimensionnement d'une unité, une étude de faisabilité pour modifier les conditions opératoires, ou encore optimiser les conditions de marche d'un procédé existant.

PARTIE 1
SIMULATION DES RÉACTIONS DE
VAPOGAZÉIFICATION EN LITS FLUIDISÉS
CROISÉS

CHAPITRE 3
MODÈLE BULLE-ÉMULSION

TABLE DES MATIÈRES :

INTRODUCTION.....	53
1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE.....	54
1.a. Phénomène de bullage.....	54
1.b. Modèles existants.....	56
1.b.i. Modèles diphasiques simples.....	56
1.b.ii. Modèles de bullage.....	57
2. MODÈLE DE KATO & WEN.....	58
2.a. Hypothèses du modèle.....	58
2.b. Réactions.....	61
2.c. Équations.....	63
3. RÉSULTATS.....	65
3.a. Conditions opératoires.....	65
3.b. Pyrolyse.....	66
3.c. Modèle avec réactions de gazéification (VPG et WGS).....	67
3.c.i. Influence de la température de Gazéification.....	67
3.c.ii. Influence de la taille des particules de char.....	67
3.c.iii. Considérations sur la réaction de Water Gas Shift.....	70
CONCLUSION.....	71

INTRODUCTION

L’outil réalisé par l’approche simulation 0D a permis le dimensionnement des unités et demeure un outil d’aide au design fiable, simple d’utilisation et d’une grande praticité. Cependant, les résultats qu’il permet d’obtenir ne permettent pas de visibilité sur le comportement interne des réacteurs. Il a donc été décidé d’étudier de manière plus approfondie le comportement réactif du **gazéifieur**.

Un premier modèle dit de « bulle-émulsion » a été élaboré, pour représenter le comportement réactif du gazéifieur. Bien qu’il s’agisse encore d’une approche relativement simplifiée, elle permet d’appréhender l’effet des paramètres opératoires sur l’évolution des concentrations des différentes espèces gazeuses le long du gazéifieur. Par ailleurs, l’évolution du diamètre des particules de char est évaluée grâce à un bilan global sur la phase solide réactive (char).

Le modèle ainsi réalisé a par la suite été associé au bilan de population (chapitre 1.4, page 75), pour tenir compte de la polydispersion des particules de char et de la variation de leur distribution de taille au cours de la réaction. Ces deux modèles ont été déposés et transmis au responsable de la tâche modélisation du projet Gaya, sous le nom de GaBi (Gazéification de Biomasse). Dans le cadre des travaux de cette thèse, ils ont été utilisés dans leur version découplée (GaBi 1.0), et le couplage entre le modèle bulle-émulsion et le bilan de population (GaBi 2.0) a été réalisé et opéré. Cependant, les performances et limites de ce dernier n’ayant pas été exploitées, il ne sera pas présenté ici.

1. PRÉSENTATION GÉNÉRALE

1.a. Phénomène de bullage

De nombreux travaux de modélisation des réacteurs à lit fluidisé ont été réalisés dans l'objectif d'établir les concepts fondamentaux nécessaires pour en représenter le comportement hydrodynamique et réactif. Cependant, les modèles développés sont orientés vers des applications spécifiques, et aucun d'eux ne peut être généralisable à une vaste gamme de systèmes.

Ces modèles considèrent la coexistence dans un lit fluidisé de certaines zones où la densité de solide est très faible, voire nulle, appelées poches ou **bulles de gaz**, et du reste du lit fluidisé, qui présente une densité de solide plus importante, et est appelé **émulsion** [Toomey et Johnston (1952)]. L'observation d'une couche fluidisée (par rayons X par exemple) permet de constater que les bulles ont la forme d'une calotte sphérique, et entraînent dans leur sillage du gaz et des particules. Cette forme a été schématisée par Rowe et Partridge (1965) (Figure 35.a).

Ces bulles sont générées au voisinage du distributeur et se déplacent verticalement au sein du lit fluidisé. Werther et Molerus (1973) ont étudié la répartition des bulles dans un lit fluidisé, et ont mis en évidence l'existence d'une région de forme conique, baptisée cône de Werther, dont la hauteur correspond environ à deux fois le diamètre du réacteur pour laquelle l'activité de bullage est intense (Figure 35.b). Si le lit est suffisamment profond, l'existence du cône de Werther stipule que le développement des bulles est plus faible à la périphérie du lit que dans la zone centrale, du fait de la coalescence importante des bulles. Les bulles génèrent un mouvement ascendant de solide en entraînant des particules dans leur sillage. À la périphérie du lit et dans le volume au centre du cône de Werther, le solide a un mouvement descendant du fait de la faible activité des bulles.

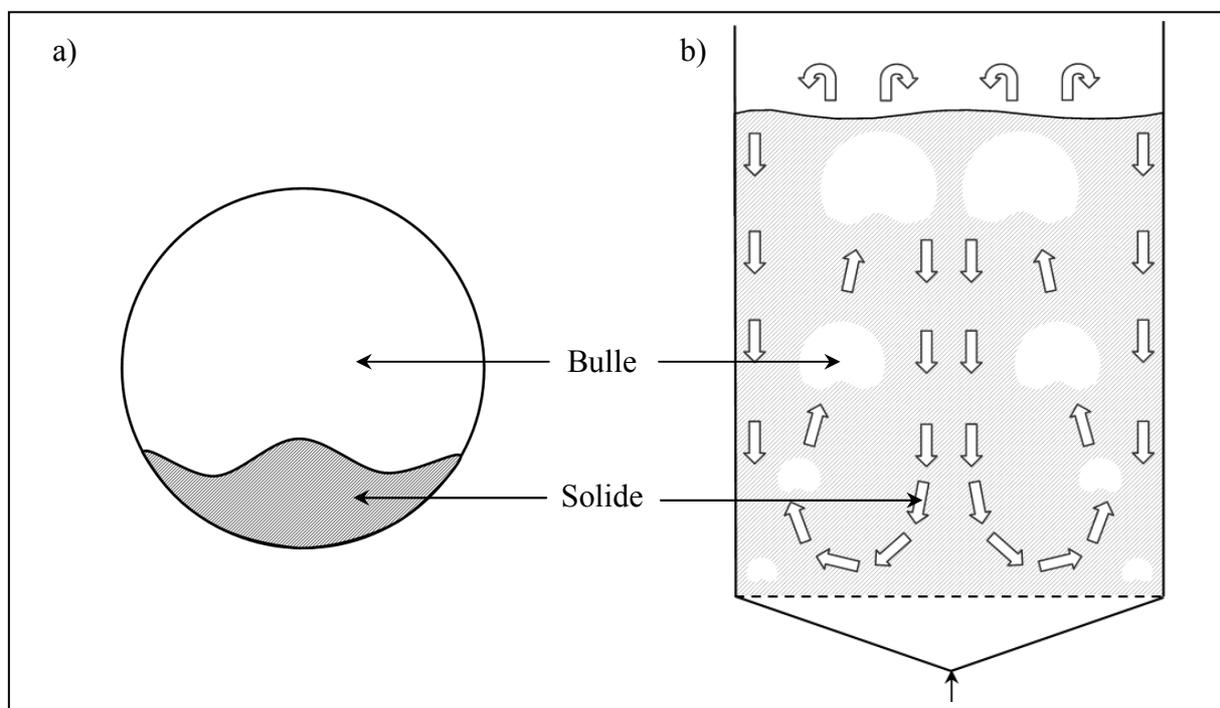


Figure 35 – Représentation schématique d'un lit fluidisé en régime de bullage :
 a) Bulle idéale [Rowe et Partridge (1965)]
 b) Cône de Werther [Werther et Molerus (1973)]

La taille initiale des bulles au niveau du distributeur a été évaluée dans le cas d'un distributeur à plaque perforée (E27) par Cooke et coll. (1968) ou pour une plaque poreuse (E28) par Geldart (1972).

$$D_{b0} = \frac{1}{g^{0,2}} \left(6 \frac{U_g - U_{mf}}{\pi N_{or}} \right)^{0,4} \quad (E27)$$

$$D_{b0} = 9,15 \cdot 10^{-3} (U_g - U_{mf})^{0,4} \quad (E28)$$

Avec :

D_{b0} la taille initiale des bulles (cm),

U_g la vitesse superficielle de fluidisation (m/s),

U_{mf} la vitesse au minimum de fluidisation, propriété des particules (m/s),

N_{or} le nombre d'orifices du distributeur (-).

Les phénomènes complexe de coalescence et de rupture des bulles, auxquelles s'ajoutent les variations de pression et de débit de gaz, rendent difficile l'évolution de la taille des bulles le long de leur ascension. Des corrélations existent pour estimer l'évolution du diamètre moyen des bulles sur une section droite du lit en fonction de leur altitude Z dans le lit. Notons que ces relations ont été établies dans des lits fluidisés à température ambiante et en l'absence de réaction chimique. La plus couramment citée et utilisée et celle de Mori et Wen (1975) (E29). Cette relation permet d'estimer l'évolution du diamètre de bulle en fonction de la hauteur et de deux diamètres caractéristiques : le diamètre initial des bulles (E27 et E28) et le diamètre maximal $D_{b\infty}$ pouvant théoriquement être atteint lorsque la hauteur du lit tend vers l'infini (E30).

$$\frac{D_{b\infty} - D_b}{D_{b\infty} - D_{b0}} = \exp\left(-0,3 \frac{Z}{D_G}\right) \quad (E29)$$

$$D_{b\infty} = 0,64 \left(S_g (U_g - U_{mf}) \right)^{2/5} \quad (E30)$$

Avec :

D_b le diamètre de bulle à l'altitude Z (m)

Z l'altitude de la bulle par rapport au distributeur (m),

$D_{b\infty}$ le diamètre de bulle maximal pouvant être atteint (m),

D_G le diamètre du lit fluidisé (m).

Pour évaluer la vitesse des bulles, déterminante pour l'hydrodynamique du lit fluidisé, la méthode la plus généralement utilisée consiste à évaluer dans un premier temps la vitesse d'ascension $U_{b\infty}$ d'une bulle isolée à partir de la corrélation (E31), établie par Davidson et Harrisson (1963). Cette corrélation, qui ne prend pas en compte le ralentissement des bulles causés par le frottement entre le gaz et la paroi, a été préconisée dans le cas où le rapport entre le diamètre des bulles et le diamètre de réacteur est inférieur à 0,125 [Kunii et Levenspiel (1991)]. Ces mêmes auteurs proposent une correction de la corrélation pour un diamètre de bulle compris entre 0,125 et 0,6 fois le diamètre de réacteur (E32).

$$U_{b\infty} = 0,711 \sqrt{g D_b} \quad (E31)$$

$$U_{b\infty} = 1,2 \exp\left(-1,49 \frac{D_b}{D_G}\right) \left(0,711 \sqrt{g D_b}\right) \quad (E32)$$

Avec :

$U_{b\infty}$ la vitesse d'ascension d'une bulle isolée (m/s),

g la constante gravitationnelle (m/s²).

Lorsque la vitesse superficielle du gaz est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation, la vitesse d'ascension U_b d'un chapelet de bulles peut être déterminée à partir de la vitesse $U_{b\infty}$ d'une bulle isolée (E33).

$$U_b = U_g - U_{mf} + U_{b\infty} \quad (\text{E33})$$

La vitesse du train de bulles influence fortement l'hydrodynamique au voisinage de la bulle. En effet, pour des bulles rapides, c'est-à-dire si la vitesse de la bulle est supérieure à la vitesse interstitielle du gaz au sein de la phase émulsion ($U_{b\infty} > U_{mf} / \varepsilon_{mf}$), il existe un volume de particules à la périphérie de la bulle dans lequel une partie du gaz de la bulle évolue en recirculation [Davidson and Harrison (1963)]. Une fraction du gaz sortant du sommet de la bulle, est repoussée vers le bas et pénètre de nouveau dans la bulle après un séjour parmi les particules. Le volume de la zone de recirculation autour de la bulle, appelé nuage, diminue lorsque la vitesse des bulles augmente (E34).

$$\frac{v_n}{v_b} = \frac{3U_{mf} / \varepsilon_{mf}}{(U_{b\infty} - U_{mf} / \varepsilon_{mf})} \quad (\text{E34})$$

Avec :

v_n et v_b respectivement du nuage et de la bulle qu'il entoure (m^3),

ε_{mf} le taux de vide du lit fluidisé au minimum de fluidisation (-).

1.b. Modèles existants

Parmi les modèles 1D de réacteurs à lit fluidisé, il est possible de distinguer deux catégories majeures : les modèles diphasiques simples et les modèles de bullage.

1.b.i. Modèles diphasiques simples

Ils sont basés sur la séparation du lit fluidisé en deux phases parallèles : la phase bulle, assimilée à un milieu continu, et la phase émulsion. Le calcul est basé sur un échange de matière entre ces deux phases (Figure 36).

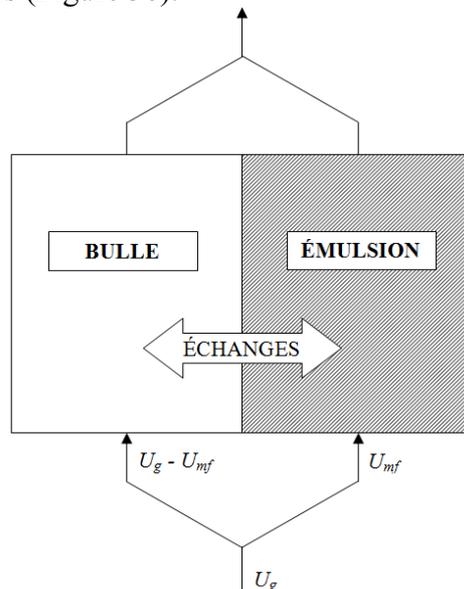


Figure 36 - Représentation schématique de la structure du lit fluidisé par les modèles diphasiques simples

Le fonctionnement de ces modèles nécessite l'ajustement de plusieurs paramètres, comme le débit de gaz traversant chacune des phases et échangé entre elles et la fraction de solide qu'elles contiennent.

Il est d'usage de considérer que la phase émulsion est mise en suspension grâce à une quantité de gaz correspondant à la vitesse minimum de fluidisation des particules U_{mf} . La vitesse de gaz traversant la phase bulle est alors l'excédent de gaz par rapport au minimum de fluidisation : $U_g - U_{mf}$. L'écoulement du gaz est considéré piston dans la phase bulle, et peut-être considéré piston ou en réacteur parfaitement agité dans la phase émulsion. Compte-tenu de la qualité de mélange des lits fluidisés, la répartition du solide est souvent considérée homogène comme un mélangeur parfait.

La détermination expérimentale des paramètres régissant ces modèles n'étant a priori pas représentatifs du comportement hydrodynamique d'un lit fluidisé, son utilisation apparaît inadéquate.

1.b.ii. Modèles de bullage

L'étude des propriétés et du comportement des bulles a permis de mieux comprendre des mécanismes qui régissent la circulation du gaz et du solide au sein du lit fluidisé. Les modèles de bullage s'appuient sur les propriétés intrinsèques des bulles, déterminées à partir d'études expérimentales ou d'analyses théoriques relatives à la taille et la vitesse d'ascension des bulles.

Une première approche consiste à considérer que les bulles ont une taille uniforme sur l'ensemble du lit fluidisé. Cette taille est alors un paramètre ajustable du modèle [Davidson et Harrisson (1963), Kunii et Levenspiel (1968)]. Cette hypothèse convient particulièrement aux réacteurs dotés de chicanes qui ont pour objectif de limiter la taille de bulles ou pour des couches fluidisées profondes, où la taille des bulles atteint une valeur maximale et n'évolue plus. Toutefois, le comportement des bulles de gaz dans le lit fluidisé est généralement plus complexe, proche de celui de bulles de gaz dans un liquide de faible viscosité [Kunii et Levenspiel (1991)]. Les bulles, formées dans la zone d'injection du gaz de fluidisation, suivent une trajectoire verticale à travers le lit fluidisé, et leur taille augmente par coalescence. Leur vitesse ascensionnelle augmente également avec leur taille. Ces modèles ne contiennent pas de paramètres ajustables puisque l'évolution est ici estimée par des relations empiriques [Kato et Wen (1969), Partridge et Rowe (1966)].

Comme pour les modèles diphasiques simples, la vitesse de gaz traversant la phase émulsion est considérée au minimum de fluidisation. Le type d'écoulement est généralement piston [Davidson et Harrisson (1963), Partridge et Rowe (1966)], mais peut aussi être considéré en mélangeur parfait vis-à-vis du gaz [Kato et Wen (1969)] ou encore en dispersion axiale [Werther (1980)].

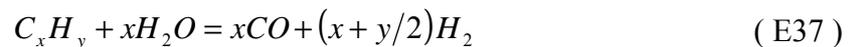
Ces modèles, qui prennent en compte le comportement hydrodynamique du lit fluidisé, apparaissent plus aboutis que les modèles diphasiques simples. Cependant, ils ont pour la plupart été développés pour traiter des réactions chimiques de premier ordre par rapport aux réactifs, des systèmes peu concentrés en réactifs ou bien mettant en œuvre des réactions équimolaires, ne générant pas de variation du nombre de moles de gaz. Or, les réactions mises en jeu lors de la vapogazéification présentent plusieurs difficultés d'intégration dans ce modèle. En effet, certaines des réactions comme la vapogazéification du char (E35), reformage du méthane (E36) et des goudrons (E37), ne sont pas équimolaires. La température de gazéification étant élevée et la pression basse, ces réactions sont favorisées dans le sens de l'augmentation du nombre de moles de gaz (lois expérimentales de Van't Hoff et Le Chatelier). De plus la réaction de vapogazéification de char a lieu à la surface des

particules. Elle prend donc place quasiment exclusivement dans la phase émulsion, ce qui y génère un excédent de gaz.

La formation de gaz dans chaque phase doit être équilibrée pour permettre à la phase émulsion de demeurer dans l'état du minimum de fluidisation. Une augmentation du nombre de moles se traduit par la formation spontanée de nouvelles bulles ou le transfert du gaz vers les bulles existantes, ce qui a pour effet d'augmenter leur taille plus rapidement.

Au cours des différents travaux réalisés au sein du LGC ces modèles ont été complétés afin de tenir compte:

- ★ de l'évolution du nombre de moles du gaz au cours de la réaction en considérant un flux complémentaire de gaz des bulles vers la phase émulsion [Caussat et Hemati (1995), Pré-Goubelle et coll. (1998)],
- ★ de l'interaction des propriétés hydrodynamiques et thermiques du lit dense et de la zone de désengagement [Dounit et coll. (2001), Dounit et coll. (2007)],
- ★ de l'évolution de la distribution de taille des particules au sein du réacteur (solide consommable) qui conditionne l'hydrodynamique du réacteur dans la zone de désengagement et l'entraînement des particules en introduisant le concept des bilans de population [Saffer (1983), Bourgeois et coll. (2007)].



2. MODÈLE DE KATO & WEN

Le modèle retenu pour la simulation de la gazéification de biomasse en lit fluidisé est un modèle de bullage basé sur le modèle d'assemblage de bulle de Kato et Wen (1969). Selon Yates (1983), ce type de modèle permet de prédire le comportement réactif des lits fluidisés pour de nombreuses réactions hétérogènes (gaz/solide ou gaz/gaz catalysées par un solide). Ce modèle a été modifié en y ajoutant le terme de compensation du volume entre les phases comme Caussat et coll. (1995) et Pré-Goubelle et coll. (1997).

2.a. Hypothèses du modèle

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- ★ Les bulles grossissent au fur et à mesure qu'elles s'élèvent dans le lit fluidisé. Leur diamètre est estimé en fonction de leur cote Z dans le lit par la relation de Mori et Wen (1975) dans notre cas (E29). Notons que dans le modèle original décrit par Kato et Wen (1969), la relation utilisée était celle de Kobayashi (1965) (E38).

$$D_b = D_{b0} + 1,4 \rho_p d_p \frac{U_g}{U_{mf}} Z \quad (E38)$$

Avec :

ρ_p la masse volumique des particules (kg/m^3),
 d_p le diamètre des particules à l'étage N (m).

- ★ Pour prendre en compte la multitude de tailles de bulles présentes dans le lit fluidisé, le modèle bulle-émulsion réalisé a été discrétisé par **étages**, ou **compartiments**. La hauteur de chaque étage est définie par le diamètre des bulles qu'il accueille (Figure 37).

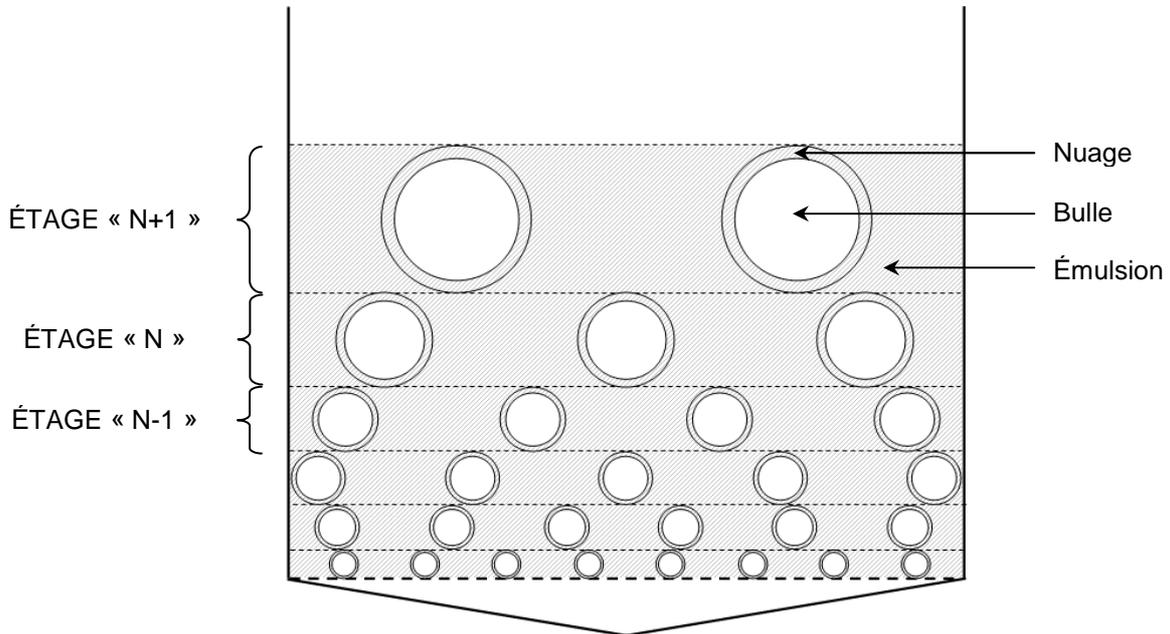


Figure 37 - Représentation schématique du modèle d'assemblage de bulle : discrétisation du réacteur par étage

- ★ Les bulles sont supposées de forme sphérique.
- ★ Il est supposé que le nuage se déplace à la même vitesse que la bulle qu'il entoure, et que le solide qui le compose présente les mêmes caractéristiques que la phase émulsion.
- ★ Chaque étage est constitué de deux phases : la phase bulle, comprenant les bulles et leur nuage et la phase émulsion, dans laquelle est inclus le sillage des bulles. Toutefois un taux de solide dans la bulle γ_b^N est défini pour pouvoir évaluer l'effet de la quantité de solide qui peut évoluer dans la bulle. Il a été constaté que son effet est négligeable.
- ★ Pour déterminer le volume de chaque phase, le volume de bulle V_b est calculé à partir de la notion d'excès de gaz par rapport au minimum de fluidisation (E39), le volume de nuage V_n est calculé à partir de la relation (E34) de Davidson et Harrison (1963), rapporté au volume de l'ensemble des bulles de l'étage (V_b) et non à une seule bulle (v_b) (E40), et le volume de l'émulsion V_e , enfin, correspond à la différence entre le volume de l'étage et la somme des volumes de bulle et de nuage (E41).

$$V_b = D_b S_G \frac{U_g - U_{mf}}{U_b} \quad (\text{E39})$$

$$\frac{V_n}{V_b} = \frac{3U_{mf} / \varepsilon_{mf}}{(U_{b\infty} - U_{mf} / \varepsilon_{mf})} \quad (\text{E40})$$

$$V_e = S_G D_b - V_b - V_n \quad (\text{E41})$$

Avec :

V_b^N et V_n^N les volumes respectifs des phases bulle et nuage à l'étage N (m^3),
 S_G la section droite du réacteur de gazéification (m^2).

- ★ Le lit fluidisé est considéré comme un mélangeur parfait vis-à-vis de solide : les propriétés du solide (concentration, taille des particules) sont supposées homogènes sur l'ensemble des étages et sur le soutirage du lit.
- ★ L'introduction de la biomasse est réalisée en pied du lit.
- ★ Chaque phase solide (dans l'émulsion et le nuage) est donc constituée de deux dispersions, le char et l'olivine, qui sont supposées respectivement monodisperses. La fraction volumique du char α_C dans la phase solide est calculée grâce à un bilan enthalpique à partir des données du problème, qui comme dans le modèle 0D, calcule les débits de char à soutirer et le débit d'olivine à mettre en circulation pour assurer l'équilibre thermique entre le gazéifieur et le combusteur.
- ★ Pour chaque étage, le gaz est supposé parfaitement mélangé dans chaque phase.
- ★ Un échange de matière convectif se produit entre les deux phases. Le coefficient global d'échange par unité de volume F_{be} est donné par la relation de Kobayashi et coll. (1967) (E42).

$$F_{be} = 0,11/D_b \quad (E42)$$

Avec :

F_{be}^N le coefficient de transfert entre la phase émulsion et la phase bulle (s^{-1}),

- ★ Un flux gazeux de matière supplémentaire échangé entre les phases est introduit dans le module. Son apparition est provoquée par la conjonction de deux phénomènes : les réactions chimiques de produisant en phase émulsion et l'hypothèse formulée par le modèle qui stipule que le débit gazeux dans la phase émulsion est égale au débit au minimum de fluidisation (la vitesse de gaz U_e et la porosité ε_e de la phase émulsion sont donc : $U_e = U_{mf}$ et $\varepsilon_e = \varepsilon_{mf}$). La réaction en phase émulsion tend à modifier ce débit du fait de la consommation ou la création apparente de moles de gaz. Ainsi, ce phénomène doit entraîner un flux compensatoire gazeux des bulles vers l'émulsion ou inversement. À l'étage N , le flux transféré \dot{N}_{comp} pour le composé i de la phase émulsion vers la phase bulle est évalué à partir de l'équation (E43).

$$\dot{N}_{comp} = q_{eb} V_b^N C_{ie}^N \quad (E43)$$

$$q_{eb}^N = \left\{ \frac{1}{V_b} \frac{RT}{P} \left(\sum_{i=1}^{n_c} (\alpha_C r_{VPGi} + (1 - \alpha_C) r_{WGSi}) V_e (1 - \varepsilon_{mf}) \right) - \sum_{i=1}^{n_c} (V_b \gamma_b \alpha_C r_{VPGi} + V_n (1 - \varepsilon_{mf}) (\alpha_C r_{VPGi} + (1 - \alpha_C) r_{WGSi})) \right\}^N \quad (E44)$$

Avec :

\dot{N}_{comp} le flux molaire compensatoire de l'espèce i de la phase émulsion vers la phase bulle (mol/s),

q_{eb}^N le terme de compensation (s^{-1}),

C_{ie}^N la concentration du composé i dans la phase émulsion dans l'étage N (mol/m^3),

R la constante des gaz parfaits (J/mol.K),

T la température du lit fluidisé (K),

P la pression du lit fluidisé (Pa),

α_C la fraction volumique de char dans la phase solide (-),

γ_b la fraction volumique de char dans la phase solide (-),

r_{VPGi} cinétique de réaction vapogazéification du constituant i ($mol/m^3.s$),

r_{WGSi} cinétique de réaction de Water Gas Shift du constituant i ($mol/m^3.s$).

- ★ Le lit fluidisé est considéré isotherme.
- ★ Le gaz est supposé parfaitement mélangé à l'intérieur de chaque phase.
- ★ La hauteur du lit fluidisé est imposée, en considérant que la masse totale de particules fluidisées et la géométrie du réacteur sont des données d'entrée du système.

2.b. Réactions

Les mêmes réactions que pour le modèle 0D ont été sélectionnées. Il s'agit donc de la pyrolyse (E45), la vapogazéification du char ou VPG (E46) et de la réaction de Water Gas Shift ou WGS (E47). La pyrolyse est supposée totale et instantanée. Les débits molaires des produits de cette réaction sont calculés via les coefficients stœchiométriques adaptés de Hemati (1984) et regroupés dans le tableau 11 en fonction de la température du réacteur. Une interpolation de Lagrange a été effectuée sur ces résultats expérimentaux de manière à évaluer l'influence de la température sur ces débits.



$$r_{VPG} = \frac{6}{d_{p,ch} (1 - \xi_{VPG})^{1/3}} 3,602 \cdot 10^6 \exp\left(\frac{-1,97 \cdot 10^5}{RT}\right) P_{H_2O}^{0,75} \quad (E48)$$

Avec :

T la température du réacteur ($^\circ K$),

r_{VPG} la vitesse de la réaction de vapogazéification du char ($\text{mol}/\text{m}_{\text{char}}^3 \cdot \text{s}$),

$d_{p,ch}$ le diamètre moyen des particules de char après pyrolyse (m),

ξ_{VPG} le taux d'avancement de la réaction de la VPG (-),

P_{H_2O} la pression partielle de vapeur d'eau dans le gaz (atm).

Tableau 11 - Valeurs des coefficients stœchiométriques de la réaction de pyrolyse en fonction de la température du lit fluidisé - Adapté de Hemati (1984)

T ($^\circ C$)	α (H_2)	β (CO)	γ (CO_2)	δ (CH_4)	ε (C_2H_4)	φ (H_2O)	ω (C_6H_6)	κ C(s)
700	0,084	0,275	0,060	0,074	0,021	0,285	0,041	0,307
750	0,097	0,303	0,056	0,097	0,026	0,265	0,024	0,347
800	0,113	0,340	0,057	0,108	0,033	0,227	0,020	0,313
850	0,129	0,375	0,059	0,113	0,039	0,188	0,020	0,256
900	0,145	0,397	0,059	0,119	0,043	0,166	0,015	0,248

La cinétique de la réaction de la VPG r_{VPG} provient également des travaux de Hemati (1984). Elle dépend de la taille initiale des particules de char, de la température, de la pression partielle en vapeur d'eau et de l'avancement de la réaction (E48).

La réaction de WGS est une réaction mettant en jeu des réactifs gazeux, mais est catalysée par le média caloporteur (olivine). Elle peut être considérée comme une réaction hétérogène prenant place à la surface des particules d'olivine. Cependant, l'effet catalytique

de l'olivine sur la cinétique de WGS n'a pas été à notre connaissance établie d'une manière isolée. En effet, l'influence des pressions partielles des réactifs et des produits intervenant dans la réaction de WGS, la température du réacteur, la surface spécifique de l'olivine n'a pas fait l'objet d'étude systématique. Les lois cinétiques disponibles sont établies le plus souvent pour la conversion du monoxyde de carbone et de l'hydrogène sortant de l'unité de gazéification de charbon ou de craquage des hydrocarbures ou encore pour des réactions de méthanation [Caussat et coll. (1995), Callaghan (2006)]. Dans ce type de procédé, afin de réduire le volume de réacteur, des catalyseurs de grande surface spécifique sont utilisés. Les éléments métalliques mis en jeu sont différents de ceux qui constituent l'olivine. Ainsi, l'utilisation de ces lois dans le modèle de bulle-émulsion pour prédire la cinétique de WGS peut conduire à des résultats discutables. Les cinétiques qui ont successivement été testées dans le modèle sont regroupées dans le tableau 12. Les résultats de simulation obtenus par ces lois ont montré pour les conditions opératoires des réacteurs de gazéification que ces lois conduisent à des vitesses de réaction très rapides provoquant une divergence du système de résolution numérique.

La surface spécifique des catalyseurs industriels dépasse généralement $50 \text{ m}^2/\text{g}$, alors que les particules d'olivine sont macro-poreuses et ont une faible porosité ($< 10\%$). Leur surface spécifique a été estimée en se basant sur leur diamètre de Sauter et leur masse volumique ($d_{p,ol} = 265 \text{ }\mu\text{m}$ et $\rho_{ol} = 3040 \text{ kg/m}^3$). La surface spécifique ainsi déterminée est de l'ordre de $0,007 \text{ m}^2/\text{g}$. Ainsi, dans un premier temps, la vitesse de la réaction de WGS a été corrigée par un facteur α qui correspond au rapport entre la surface spécifique de l'olivine et celle d'un catalyseur industriel usuel. La valeur de α ainsi calculée est de $1,4 \cdot 10^{-4}$. Étant donné qu'en dehors de la surface spécifique, la cinétique de la réaction dépend des autres facteurs (plage de température utilisée pour l'élaboration des lois cinétiques, nature des éléments métalliques, pressions partielles des constituants gazeux), une étude de sensibilité sur l'influence de ce facteur est présentée en complément à la fin de ce chapitre.

Tableau 12 - Cinétiques de WGS introduites dans le modèle bulle-émulsion

Vitesse de réaction		Auteurs
$r_{WGS} = 95 e^{\left(\frac{-57000}{RT}\right)} \frac{C_{H_2}^{0,5} C_{CO_2}}{1 + 3,6 \cdot 10^{-3} C_{CO}} - 5 \cdot 10^3 e^{\left(\frac{-67300}{RT}\right)} \frac{C_{CO}^{0,5} C_{H_2O}}{1 + 1,2 \cdot 10^{-3} C_{H_2}}$	(E49)	Graven et Long (1954)
$r_{WGS} = \frac{10}{36} e^{\left(\frac{-25000}{3,572T+63,5}\right)} \sqrt{P} \left(C_{CO} - \frac{C_{H_2} C_{CO_2}}{K_{WGS} C_{H_2O}} \right) \frac{RT}{P}$	(E50)	Ruthven ⁽¹⁾ (1969)
$r_{WGS} = \frac{2780}{(RT)^2} e^{\left(\frac{-1,256 \cdot 10^7}{RT}\right)} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{0,0265 e^{\left(\frac{-2955,7}{T}\right)}} \right)$	(E51)	Yoon et coll. (1978)
$r_{WGS} = 2,96 \cdot 10^5 e^{\left(\frac{-47400}{RT}\right)} \left(\frac{RT}{P} \right)^2 \left(C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{H_2} C_{H_2O}}{e^{\left(\frac{4577,8}{T-4,33}\right)}} \right)$	(E52)	Choi et Stenger (2003)
$r_{WGS} = 1,13 \cdot 10^{-8} e^{\left(\frac{-66871}{RT}\right)} P_{H_2} P_{CO_2} - 2,13 \cdot 10^{-10} e^{\left(\frac{-49520}{RT}\right)} P_{CO} P_{H_2O}$	(E53)	Cinétique GDF

⁽¹⁾ Pour Ruthven (1969), K_{WGS} est la constante d'équilibre fournie par la relation de Benson (1982) (E54).

$$K_{WGS} = \exp \left(\frac{11321 - 31,08T + 3T \ln T - 2,8 \cdot 10^{-4} T^2 - \frac{91500}{T}}{1,987T} \right) \quad (E54)$$

Précisons de nouveau que ce choix repose sur le manque de données cinétiques concernant la réaction de WGS en présence de particules d'olivine et dans les conditions opératoires des réacteurs de gazéification. Ainsi, les résultats présentés ici ne reflètent qu'une tendance du comportement réel de ces réacteurs.

Remarque : la loi cinétique utilisée pour les résultats présentés dans ce chapitre provient de travaux réalisés en 1988 sur la méthanation du gaz de synthèse en lit fluidisé haute pression en présence de catalyseur thiorésistant en collaboration avec Gaz de France [Hemati et Laguerie (1984)]. Elle est exprimée en mol/kg_{catalyseur}/s.

2.c. Équations

L'initialisation du modèle est réalisée à partir d'un module de calcul dont le principe repose sur le bilan enthalpique des unités de gazéification et de combustion (principe équivalent au modèle 0D). Il permet d'estimer le débit de circulation d'olivine et la fraction volumique de char α_c dans la phase solide sortant du gazéifieur.

À partir de cette initialisation, le modèle bulle-émulsion calcule le profil de la composition des gaz en phase gazeuse et de la vitesse du gaz le long du réacteur. Sur chaque compartiment du gazéifieur, le bilan réalisé s'appuie donc sur les phénomènes de convection, les transferts entre les phases (diffusion et convection), et les flux compensatoires permettant de conserver les conditions du minimum de fluidisation en phase émulsion (Figure 38). Par convention, les vitesses de réaction sont exprimées en moles par unité de volume de la phase solide considérée (char pour VPG, olivine pour WGS). Pour la réaction de WGS, la cinétique a donc été corrigée en tenant compte de la masse volumique de l'olivine. Par convention, le signe négatif a été imposé aux vitesses de disparition, et les flux sont désignés positifs vers la phase bulle du compartiment N considéré. Les équations associées sont au compartiment N et pour le constituant i :

★ Pour la phase **bulle** :

$$\left\{ \begin{aligned} & S_G (U_G C_{bi})^{N-1} - S_G (U_G C_{ei})^N + [(V_b \gamma_b + V_n (1 - \varepsilon_{mf})) \alpha_c r_{VPGi}]^N \\ & + (V_n (1 - \varepsilon_{mf}) (1 - \alpha_c) r_{WGSi})^N + [F_{be} V_b (C_{ei} - C_{bi})]^N + [q_{eb} V_b C_{ei}]^N = 0 \end{aligned} \right. \quad (E55)$$

★ Pour la phase **émulsion** :

$$\left\{ \begin{aligned} & S_G U_{mf} (C_{ei}^{N-1} - C_{ei}^N) + [V_e (1 - \varepsilon_{mf}) (\alpha_c r_{VPGi} + (1 - \alpha_c) r_{WGSi})]^N \\ & + [F_{be} V_b (C_{bi} - C_{ei})]^N - [q_{eb} V_b C_{ei}]^N = 0 \end{aligned} \right. \quad (E56)$$

★ Équation de **conservation** :

$$\sum_{i=1}^{n_c} (C_{bi})^N = \frac{P}{RT} \quad (E57)$$

★ **Bilan sur le carbone.** La cinétique intrinsèque r_{VPG} dépend de l'avancement globale de la réaction, qui ne peut être déterminé qu'a posteriori par bilan sur le carbone entre les entrées (biomasse) et sortie du procédé (gaz de synthèse sortant au sommet du dernier compartiment, et débit de char soutiré calculé initialement

par un bilan enthalpique et considéré comme une donnée du problème de résolution):

$$\dot{N}_{char,e} + S_G \sum_{i=1}^{N_c} (U_{mf} C_{ei} \beta_{Ci} + U_G C_{bi} \beta_{Ci})^{NS} = \dot{N}_{char,s} + S_G \sum_{i=1}^{N_c} (U_{mf} C_{ei} \beta_{Ci} + U_G C_{bi} \beta_{Ci})^{NS} \quad (E58)$$

Avec :

$\dot{N}_{char,e}$ et $\dot{N}_{char,s}$ le débit molaire de char respectivement en entrée du procédé (après la pyrolyse) et soutiré du gazéifieur vers le combusteur en entrée et en sortie de l'étape de résolution (mol/s),

β_{Ci} le nombre d'atomes de carbone contenus dans une molécule du constituant i (-),

NS l'identifiant du compartiment au sommet du lit fluidisé, et donc la sortie gaz du lit fluidisé(-).

Le membre à gauche de l'équation correspond au débit molaire de carbone en entrée du procédé calculé après la pyrolyse. Le membre de droite correspond au débit molaire de carbone en sortie du procédé. Il est donc possible de calculer à partir de cette relation le taux d'avancement de la gazéification du char, défini par la relation (E59), ainsi que la fraction volumique α_C du char dans la phase solide :

$$\xi_{VPG} = \frac{\dot{N}_{char,e} - \dot{N}_{char,s}}{\dot{N}_{char,e}} \quad (E59)$$

$$\alpha_C = \frac{\dot{N}_{char,e} (1 - \xi_{VPG}) M_{char} \rho_{ol}}{\dot{m}_C \rho_{ch}} \quad (E60)$$

Avec :

$\dot{N}_{char,e}$ et $\dot{N}_{char,s}$ respectivement le débit de char en entrée et en sortie du lit fluidisé (mol/s),

M_{char} la masse molaire du char (kg/mol),

ρ_{ol} et ρ_{ch} respectivement la masse volumique de l'olivine et du char (kg/m³),

\dot{m}_C le débit de circulation des particules de l'olivine (kg/s).

La taille des particules de char dans le lit (soutirage du gazéifieur), dépendante du taux d'avancement de la vapogazéification, est évaluée par la relation (E61).

$$d_{p,ch,s} = d_{p,ch,0} (1 - \xi_{VPG})^{1/3} \quad (E61)$$

Avec :

$d_{p,ch,s}$ le diamètre des particules de char en sortie du réacteur (m),

$d_{p,ch,0}$ le diamètre des particules de char à l'entrée du réacteur (m).

Le taux d'avancement, initialisé au début de la simulation à une valeur calculée par le bilan enthalpique préliminaire, est donc recalculé après la résolution des équations de transfert et de réaction du modèle bulle-émulsion sur l'ensemble des étages. La nouvelle valeur est réinjectée pour une nouvelle résolution des équations du modèle, puis le processus est réitéré jusqu'à la convergence du taux d'avancement entre deux étapes de calcul.

Méthode numérique : le calcul des concentrations d'un étage à un étage supérieur est réalisé par résolution de l'ensemble des équations du système. Le vecteur des variables du système est constitué des concentrations de chaque espèce gazeuse en phase bulle/nuage et émulsion, ainsi que de la vitesse superficielle de gaz en phase bulle. La résolution est assurée par la méthode de Newton-Raphson, qui permet d'estimer les racines des équations décrites.

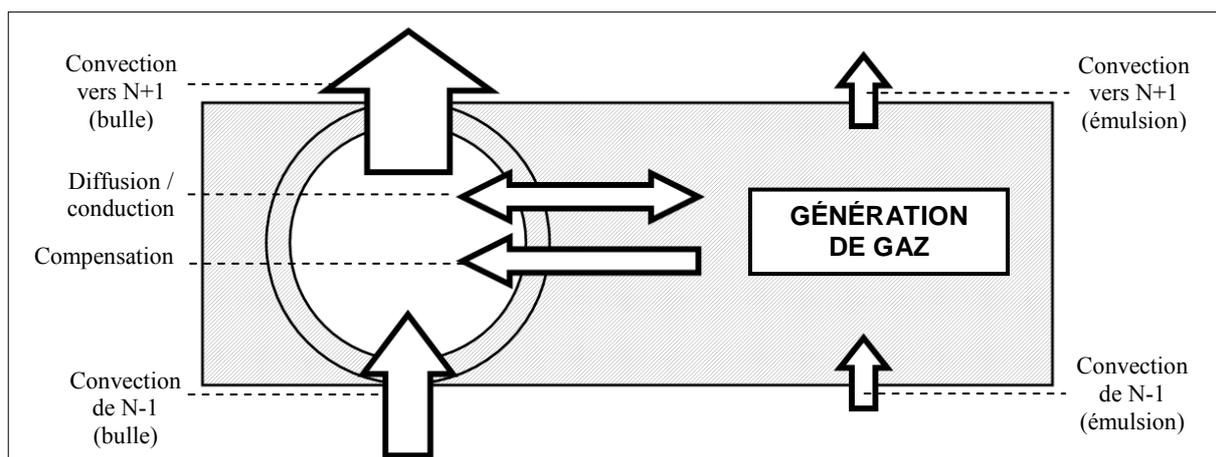


Figure 38 - Représentation schématique des phénomènes de transfert entre phases

3. RÉSULTATS

L'exploitation du modèle a été réalisée en ajoutant successivement les réactions prises en compte, c'est-à-dire la pyrolyse, puis la vapogazéification du char et enfin la réaction de WGS.

3.a. Conditions opératoires

Les conditions opératoires choisies correspondent au lit fluidisé circulant de l'usine de vapogazéification de biomasse de Güssing, dans la limite des informations dont nous disposons dans le tableau 13. Les valeurs inconnues ont été choisies ou évaluées à partir du modèle 0D (Chapitre 1.2, page 31) et sont présentées dans le tableau 14.

Tableau 13 - Conditions opératoires de l'usine de Güssing

Paramètre	Valeur de référence
Température gazéifieur T_G	880°C
Température de vapeur de fluidisation T_V	400°C
Débit de biomasse \dot{m}_B	2 300 kg/h
Masse volumique de l'olivine ρ_{ol}	3 040 kg/m ³
Température de combustion ⁽¹⁾ T_C	950°C
Température de l'air de combustion ⁽¹⁾ T_A	600°C

⁽¹⁾ Utilisées pour le bilan enthalpique uniquement.

Tableau 14 – Paramètres fixés arbitrairement et résultats du modèle 0D

Paramètre	Valeur de référence
Taille moyenne des particules de char $d_{p,ch}$	500 μm
Taille moyenne des particules d'olivine $d_{p,ol}$	265 μm
Humidité biomasse après séchage X_H	10%
Taux de vapeur X_V	20%
Diamètre Gazéifieur D_G	2,5 m
Hauteur Gazéifieur H_G	6 m
Débit de circulation \dot{m}_C	31 900 kg/h

Notons que la valeur du facteur correctif α pour la cinétique WGS (a) est fixée dans le cas de référence à une valeur de 1.10^{-4} .

3.b. Pyrolyse

La dévolatilisation de la biomasse engendre la formation d'une quantité importante de gaz (jusqu'à 90% de la biomasse humide est transformée en gaz selon la valeur de la température). Pour simplifier le modèle, la biomasse a été supposée introduite en pied du lit. La pyrolyse est supposée instantanée, ce qui permet de considérer que le réacteur est alimenté par deux courants : l'un est constitué par le mélange de la vapeur d'eau de fluidisation et des produits gazeux de la pyrolyse, alors que l'autre, courant solide, est constitué des particules de char résiduel de la pyrolyse. Le débit massique d'olivine ainsi que la fraction volumique de char dans le courant sortant du gazéifieur sont donc fixés par le module de bilan enthalpique. Comme ces deux paramètres dépendent de la température du gazéifieur, la modification de cette température est accompagnée par une modification du temps de séjour du solide dans le réacteur, autrement dit du taux de conversion du char.

Dans le cas étudié ici, les vitesses de réaction de la vapogazéification du char et de WGS sont considérées comme nulles. Ce cas permet d'observer l'évolution de la taille des bulles et d'obtenir des renseignements sur la production de gaz de synthèse provenant de l'étape de pyrolyse (Figure 39).

La taille des bulles augmente par coalescence selon (E29 et E30) mais le lit fluidisé n'accueillant pas de réaction en plus de la pyrolyse, la vitesse de gaz U_g n'évolue pas et les concentrations demeurent constantes le long du lit. Le débit molaire de gaz de synthèse augmente avec la température. Dans le cas de référence à $T_G = 880^\circ\text{C}$, le débit de gaz de synthèse humide est de 118 kmol/h et le débit sec 65,2 kmol/h (Figure 39.b).

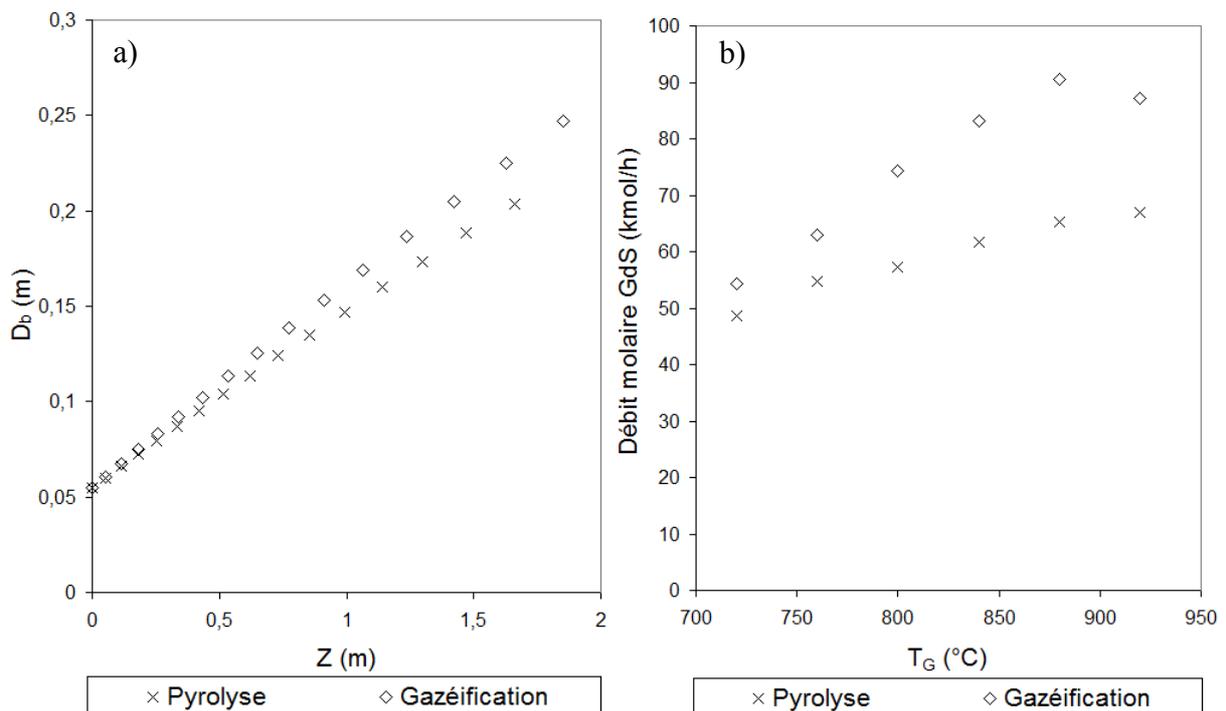


Figure 39 – Comparaison des résultats du modèle bulle-émulsion avec les réactions de pyrolyse seule et avec gazéification

a) Évolution du diamètre le long du réacteur

b) Débit molaire de gaz de synthèse sec produit en fonction de la température

3.c. Modèle avec réactions de gazéification (VPG et WGS)

3.c.i. Influence de la température de Gazéification

Dans un premier temps, l'influence des réactions de gazéification du char sur le comportement du lit a été examinée dans les conditions de référence (Figure 39.a). Elle permet de constater que la génération du gaz par la réaction de gazéification engendre une augmentation de la taille des bulles, autrement dit le débit gazeux qui traverse la phase bulle (la vitesse d'ascension des bulles augmente avec la taille des bulles).

La figure 39.b montre l'importance des réactions de gazéification dans la production des gaz de synthèse sec. À basse température ($T_G = 720^\circ\text{C}$), la faible conversion du char résiduel de la pyrolyse (10%) explique la modeste production de gaz par vapogazéification (débit supplémentaire de 6 kmol/h par rapport à la pyrolyse). Cette production augmente avec la température : de 6 à 25 kmol/h entre 720 et 880°C.

Remarque : il faut garder à l'esprit que lors de nos simulations, la valeur de α_C et du débit de circulation \dot{m}_C sont dépendants de la température du gazéifieur T_G (couplage dû au bilan enthalpique d'initialisation). Une augmentation de T_G de 720 à 920°C conduit à une diminution de α_C de 11,5 à 1,4% et une augmentation de \dot{m}_C de 10,6 à 99,9 t/h. Autrement dit, une augmentation de T_G conduit à une diminution du temps de séjour des particules dans le réacteur. Ainsi, les prédictions du modèle sont sous-estimées par rapport à des simulations pouvant être réalisées sur un gazéifieur découplé (avec α_C et \dot{m}_C indépendants de T_G). Par ailleurs, ce phénomène explique la baisse de production du gaz de synthèse à une température du gazéifieur proche de celle du combusteur ($T_G = 920^\circ\text{C}$ et $T_C = 950^\circ\text{C}$).

Les figures 40.a et 40.b représentent respectivement le taux de conversion du char et le flux molaire de la vapeur d'eau en sortie du réacteur en fonction de la température. Sur la figure 40.b est aussi représentée pour comparaison le flux molaire de vapeur d'eau obtenue sans réaction de vapogazéification (pyrolyse seule). Précisons que cette dernière courbe traduit la production d'eau par la dévolatilisation de la biomasse proprement dite. L'écart entre les deux courbes correspond à la quantité d'eau consommée par la réaction de gazéification. L'évolution du taux de conversion VPG et du débit d'eau consommée présente la même allure. La réduction du taux de conversion VPG entre 880 et 920°C est attribuée à la baisse de la fraction volumique du char α_C .

Enfin, l'effet de la température sur la composition molaire du gaz de synthèse sec en sortie du réacteur est présentée sur la figure 40.c. Elle montre qu'entre 720 et 850°C la fraction d'hydrogène augmente de 20 à 27%, celle de CO diminue de 53% à 51%. Au-delà de 850°C, la composition du gaz est peu affectée par la température. Le rapport H_2/CO présente une faible augmentation de 0,37 à 0,51 entre 720 et 850°C.

3.c.ii. Influence de la taille des particules de char

Pour ces essais de simulations, l'influence de la taille des particules de char sur les réactions de gazéification a été étudiée entre 415 et 10 000 μm . La modification de la taille initiale des particules de char a un effet direct sur la cinétique de VPG (E48), mais ne modifie pas les résultats du bilan enthalpique de l'unité qui permettent d'initialiser le modèle bulle-émulsion. Cela a permis de considérer uniquement l'influence de la vitesse de réaction de VPG sur les compositions de gaz et sur la production de gaz de synthèse le long du réacteur, sans modifier le débit de circulation des particules ni la fraction volumique de char dans la phase solide ($\dot{m}_C = 31\,900 \text{ kg/h}$, $\alpha_C = 3\%$).

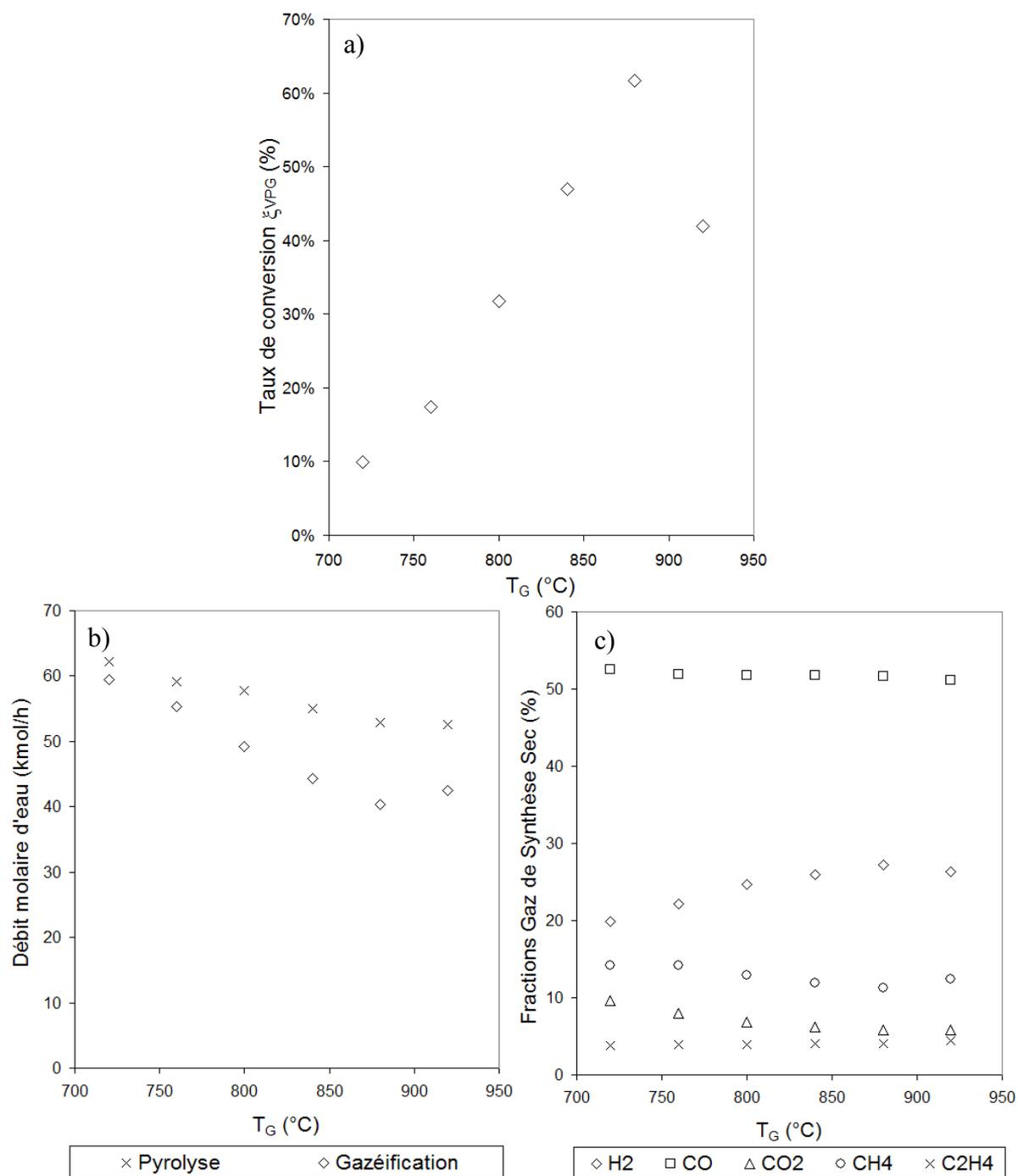


Figure 40 – Influence de la température de gazéification sur les propriétés du lit fluidisé ($d_{p, ch} = 500 \mu\text{m}$)
a) Taux de conversion de la vapogazéification du char
b) Débit molaire d'eau en sortie du réacteur
c) Composition du gaz de synthèse sec en sortie du réacteur

Sur les figures 41.a et 41.b sont représentées l'évolution du taux de conversion VPG et celle du débit molaire d'eau en sortie du réacteur en fonction du diamètre des particules de char. En comparant ces deux figures, on constate que le taux de conversion VPG, qui représente la consommation du char par la réaction VPG, correspond à la quantité d'eau consommée le long du lit par cette même réaction. La consommation de char (et donc celle de l'eau) diminue lorsque la taille des particules de char augmente, étant donné que la vitesse de

réaction de VPG diminue lorsque la taille des particules de char augmente. Cette diminution est très prononcée entre 415 et 2 000 μm , (le taux de conversion diminue de 81 à 16%) et est plus faible au-delà de cette limite (de 16 à 3%). Ce phénomène illustre bien la nature surfacique de la réaction de VPG, et est la conséquence du modèle de noyau rétrécissant considéré pour la cinétique de VPG, basé sur l'ablation progressive de la surface des particules de char.

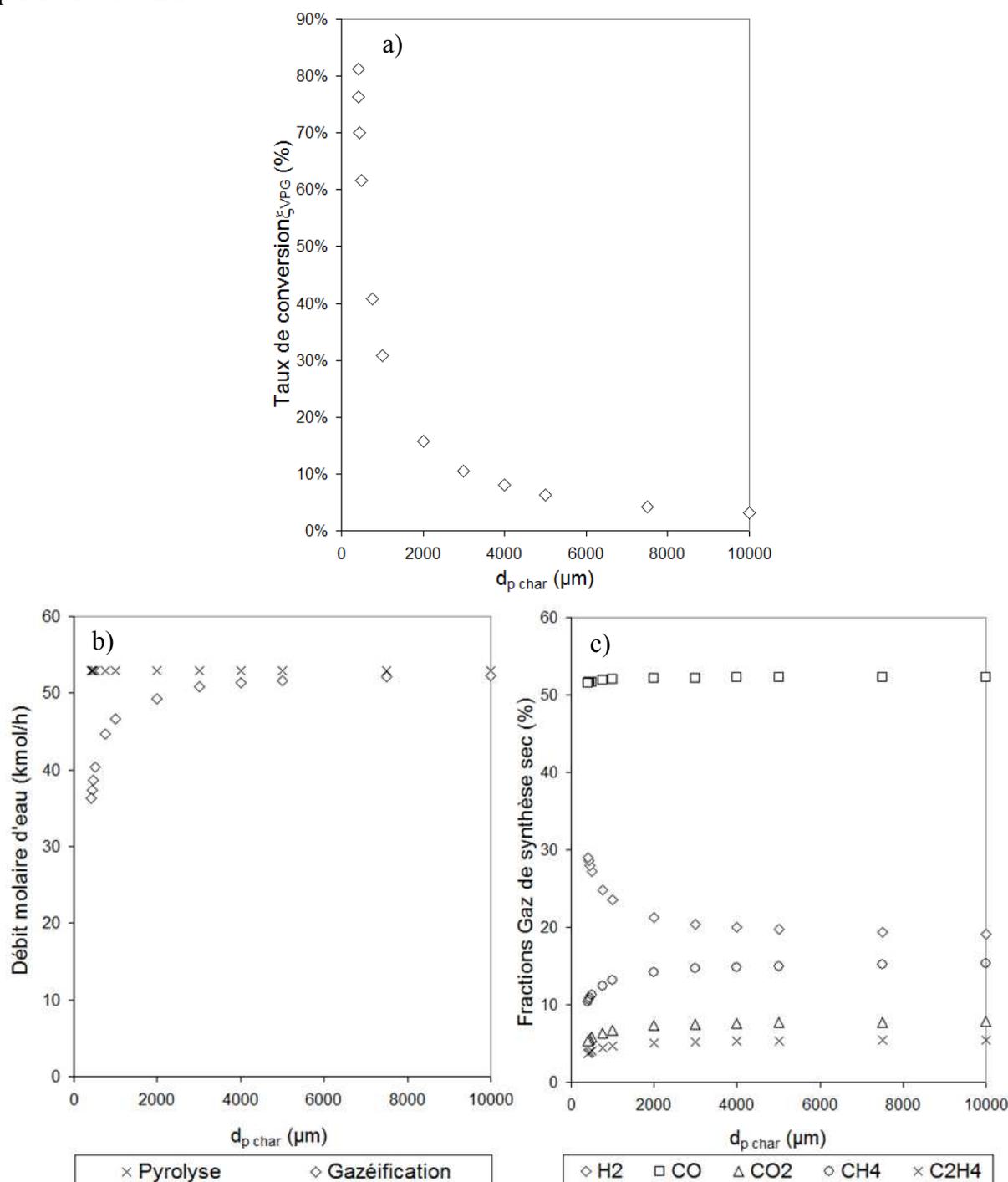


Figure 41– Influence de la taille initiale des particules de char sur les propriétés du lit fluidisé ($T_G = 880^\circ\text{C}$)

- a) Taux de conversion de la vapogazéification du char
 b) Débit molaire d'eau en sortie du réacteur
 c) Composition du gaz de synthèse sec en sortie du réacteur

Lorsque la taille initiale des particules de char est augmentée, la composition du gaz de synthèse évolue en conséquence des observations faites sur le taux de conversion (Figure 41.c). On constate que les fractions molaires sèches des constituants du gaz de synthèse convergent vers la composition du gaz obtenu par pyrolyse simple, ce qui traduit une influence de la réaction de VPG de plus en plus faible quand la taille des particules de char augmente. Le rapport H_2/CO évolue de 0,37 à 0,56 sur la plage étudiée.

3.c.iii. Considérations sur la réaction de Water Gas Shift

Pour étudier l'influence de la réaction de Water Gas Shift malgré les difficultés numériques rencontrées, une étude de sensibilité sur le facteur correctif apporté à la cinétique WGS a été menée. Pour représenter l'activité catalytique de l'olivine, l'influence de la cinétique de réaction WGS a été étudiée pour des valeurs de ce facteur correctif comprises entre 0 (absence de réaction) et 5.10^{-2} (pour rappel, la valeur de référence de ce facteur utilisée pour les simulations précédentes est de 1.10^{-4}).

Cette étude a permis de montrer que la méthode suivie pour cette cinétique a eu pour effet de globalement négliger l'importance de cette réaction devant les réactions de pyrolyse et de VPG. Cependant, les observations faites pour les valeurs hautes du facteur correctif (Figure 42) illustrent l'effet de la WGS sur la composition du gaz. On constate en effet que le rapport H_2/CO en sortie du réacteur a été modifié de 0,53 à 0,65 (Figure 42.b). Dans la phase émulsion (Figure 42.a), l'évolution de la fraction du monoxyde de carbone le long du réacteur montre qu'il est fortement consommé et présage de sa disparition de la phase émulsion pour une cinétique plus importante ou une hauteur de lit fluidisé plus importante. Ce phénomène montre bien que la cinétique WGS n'est pas adaptée aux conditions opératoires de ce réacteur.

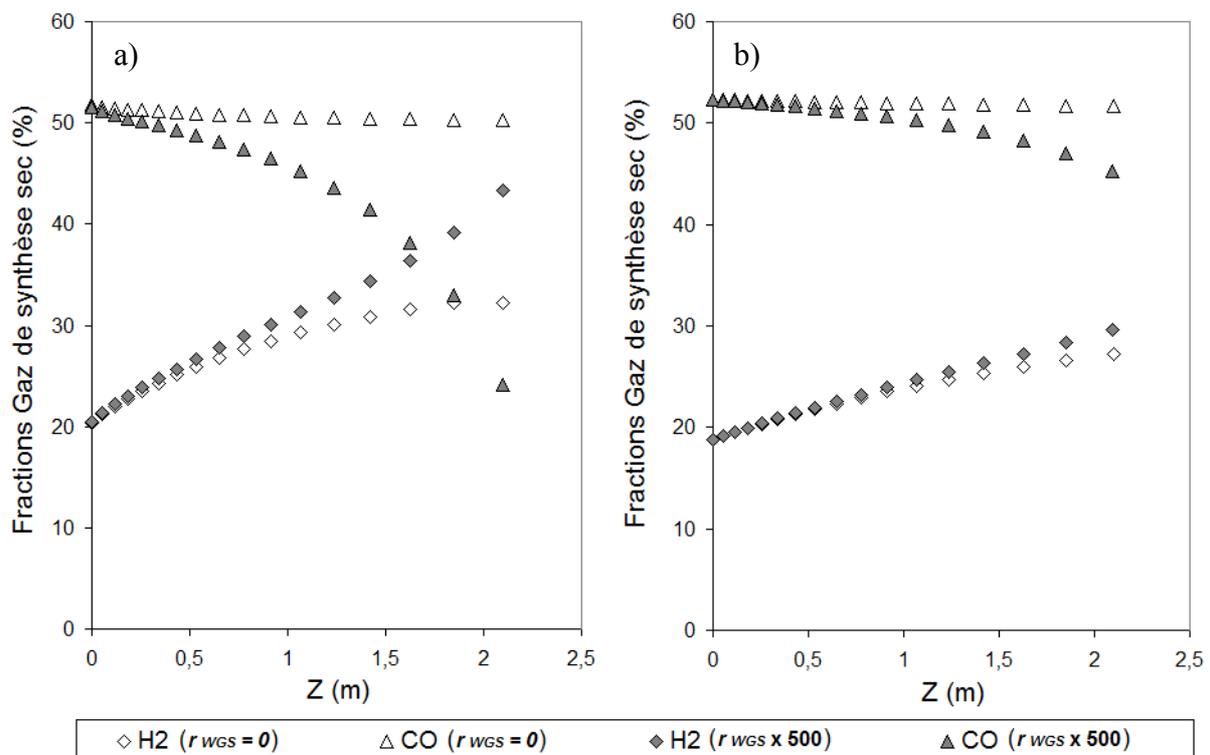


Figure 42 – Fractions molaires sèches en hydrogène et monoxyde de carbone obtenues en négligeant la réaction de WGS et en y appliquant un facteur correctif de 5.10^{-2}
a) Phase émulsion b) Phase bulle

CONCLUSION

Dans cette partie, nous avons présenté le principe et les équations du modèle bulle-émulsion inspiré du modèle original de Kato et Wen (1969). Ce modèle met l'accent sur l'influence de l'hydrodynamique de bullage du lit fluidisé pour simuler des réactions hétérogènes ou catalysées par la présence de média fluidisé. Il est basé sur l'estimation de l'évolution de la taille des bulles le long du réacteur et sur les échanges de matière à l'interface entre la phase bulle, composée du volume de gaz en excès par rapport au minimum de fluidisation ainsi que du volume de nuage accompagnant la bulle, et la phase émulsion, composée de la phase solide du réacteur fluidisé dans les conditions du minimum de fluidisation. Pour tenir compte de l'augmentation du volume de gaz dans la phase émulsion due à la réaction de vapogazéification des particules de char, un flux compensatoire a été introduit dans le système d'équations de manière à transférer l'excédent de gaz de la phase émulsion vers la phase gaz.

Ce modèle met en évidence l'influence primordiale de la température et de la taille des particules de char sur la performance des réactions de gazéification. L'augmentation de la température accroît le taux de conversion de char et donc la consommation de char. Il passe de 10 à 62% lorsque la température passe de 720 à 880°C. Par ailleurs nous avons remarqué un effet considérable de la taille sur la conversion des particules de char entre 400 et 2000 μm .

De manière globale, il a été constaté que la pyrolyse est responsable pour une grande partie des propriétés du gaz de synthèse produit (débit, composition), et que la réaction de vapogazéification modifie significativement ou non ces propriétés en fonction des conditions opératoires choisies, comme la température de gazéification.

À cause du manque de données concernant la cinétique de Water Gas Shift (WGS), nous avons dû tester un certain nombre de lois cinétiques obtenues pour des systèmes réactifs différents de la gazéification. Il s'agit ici de réactions réalisées en présence de catalyseur de très grande surface spécifique, et à des températures plus faibles que celle de la gazéification. Les premières tentatives ont montré que la rapidité de la réaction de WGS dans la phase émulsion, évaluée via ces cinétiques, peut provoquer une raideur du système, provoquant la divergence de la résolution numérique du système d'équations. Un facteur correctif a donc été instauré pour tenir compte de la faible activité catalytique de l'olivine. Si ce facteur nous a permis d'obtenir des résultats, il a surtout pour effet de considérer la réaction de Water Gas Shift comme négligeable devant les réactions de pyrolyse et de gazéification du char.

Une des solutions envisagées pour pallier ce problème est de considérer la réaction de Water Gas Shift à l'équilibre sur chaque phase gaz de chaque étage. Cette modification sera apportée au modèle dans la suite du projet.

Le modèle bulle-émulsion, avec les modifications qui lui ont été apportées, apparaît approprié pour simuler le comportement réactif et hydrodynamique du lit fluidisé de vapogazéification de biomasse. Cependant, un manque d'informations vis-à-vis des cinétiques de réactions a été mis en lumière par cette étude.

Il existe en effet un besoin primordial de mener dans le cadre du projet dans lequel ce travail est inclus une étude systématique en vue d'élaborer une cinétique fiable et appropriée à la simulation des réactions prenant place au sein du lit fluidisé, plus particulièrement dans le cas de la réaction de Water Gas Shift. La connaissance de l'influence de la température, des pressions partielles des réactifs et produits de cette réaction, et des composés métalliques de l'olivine sur la cinétique de cette réaction constitue un enjeu majeur de la suite de ce projet.

PARTIE 1
SIMULATION DES RÉACTIONS DE
VAPOGAZÉIFICATION EN LITS FLUIDISÉS
CROISÉS

CHAPITRE 4
BILAN DE POPULATION

TABLE DES MATIÈRES :

1. PRÉSENTATION	75
1.a. Objectifs	75
1.b. Principe de fonctionnement.....	75
2. RÉSULTATS PRINCIPAUX	77
3. PUBLICATION	79

1. PRÉSENTATION**1.a. Objectifs**

L'étude des résultats des modèles d'aide au dimensionnement des unités de gazéification en lit fluidisé circulant (modèle 0D et modèle bulle-émulsion) ont montré l'importance de la taille des particules de char sur le design optimal du lit fluidisé circulant.

La distribution de taille des particules joue un rôle capital à plusieurs endroits du procédé :

- ★ Le temps de séjour des particules carbonées dans le gazéifieur, nécessaire pour assurer un taux de conversion suffisant, dépend fortement de la distribution de taille initiale des particules de char.
- ★ La distribution de taille des particules de char introduite dans le combusteur est étroitement reliée au comportement réactif du gazéifieur, qui définit la décroissance de taille des particules selon un modèle de noyau rétrécissant.
- ★ Pour assurer une combustion totale des particules de char dans le combusteur, la hauteur optimale doit être calculée à partir de la distribution de taille des particules introduite au combusteur et y est intimement liée.

L'évolution de la taille des particules de biomasse, puis de la pyrolyse est donc déterminante pour le dimensionnement des unités. Un modèle de bilan de population a donc été réalisé pour simuler le comportement au cours du temps d'une distribution de particules carbonées dans un lit fluidisé mettant en jeu la vapogazéification.

L'outil ainsi réalisé a d'abord été validé par comparaison à des résultats expérimentaux disponibles dans la bibliographie. Ce travail a fait l'objet d'une communication au congrès international de Prague CHISA 2009, ainsi que d'une publication [Detournay et Hemati (2010)]. Cette publication est présentée dans la suite de ce chapitre.

1.b. Principe de fonctionnement

Le modèle est basé sur la discrétisation par classes de taille de la distribution de particules et de l'étude de son évolution temporelle lors de la gazéification dans le lit fluidisé du gazéifieur. L'évolution temporelle de la masse de chaque classe de particules est calculée à partir de la distribution initiale et ce pour chaque variation infinitésimale du temps, en prenant en compte l'influence des phénomènes suivants (Figures 43 et 44) :

- ★ Alimentation continue des particules
- ★ Soutirage continu du lit fluidisé
- ★ Perte de masse et diminution de la taille des particules par les réactions de vapogazéification

★ Entraînement des fines particules par élutriation

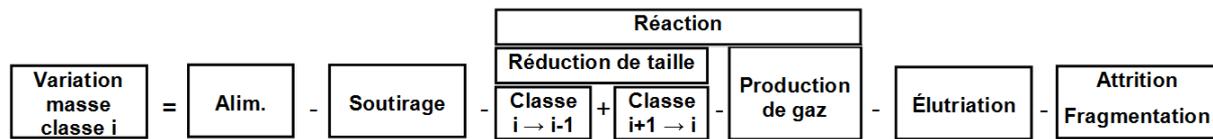


Figure 43 - Phénomènes élémentaires pris en compte par le modèle

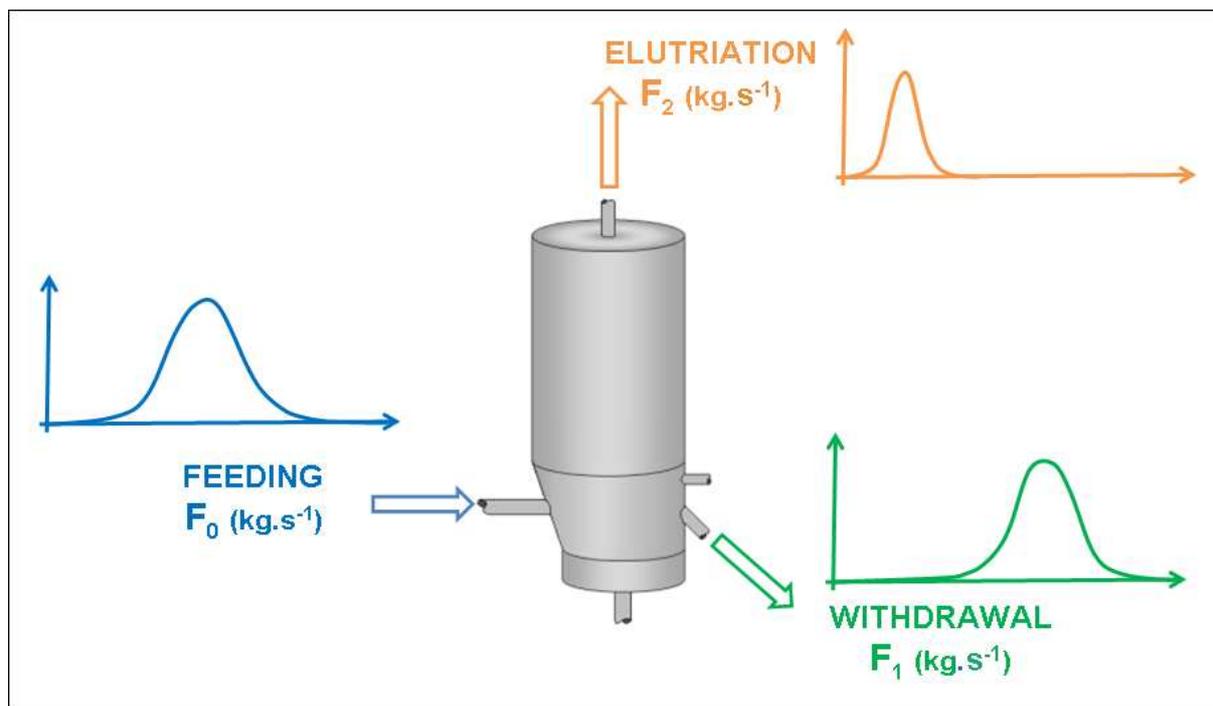


Figure 44 – Représentation schématique des entrées et sorties du lit fluidisé et de leur distribution de taille

Le modèle rend possible la modification et l'étude de l'effet de l'ensemble des paramètres suivants :

- ★ Masse et distribution initiale des particules présentes dans le lit fluidisé
- ★ Débit d'alimentation de particules, avec une distribution constante au cours du temps
- ★ Débit de soutirage des particules
- ★ Vitesse de fluidisation
- ★ Géométrie du réacteur (en particulier son diamètre)

Pour ce modèle, plusieurs hypothèses simplificatrices ont été considérées :

- ★ La pyrolyse étant un phénomène rapide en comparaison de la gazéification, elle n'a pas été prise en compte dans ce modèle. Ce sont donc uniquement les particules de char issues de la pyrolyse qui constituent la distribution initiale ainsi que l'alimentation du lit fluidisé.
- ★ Le lit fluidisé a été considéré dans les conditions optimales de mélange et de ségrégation pour pouvoir négliger l'influence de ces deux phénomènes. Le lit fluidisé peut donc être considéré comme un mélangeur parfait. La distribution de taille des particules est donc considérée en tout point du lit. De plus, la distribution de taille des particules en sortie du réacteur est identique à celle du lit fluidisé.

- ★ La diminution de la taille des particules engendrée par la consommation du carbone par la réaction de vapogazéification est représentée par un modèle de noyau rétrécissant. Les particules sont donc considérées sphériques, et la cinétique de décroissance du rayon des particules a été adaptée des travaux précédents du laboratoire [Hemati (1984)].

2. RÉSULTATS PRINCIPAUX

Après avoir validé plusieurs points de fonctionnement par comparaison à des résultats expérimentaux [Kunii et Levenspiel (1991), Bourgeois et coll. (2007), Garapin Morin et coll. (2008)], l'effet de l'ensemble des paramètres a été étudié. Il en ressort que :

- ★ Le modèle permet de simuler correctement l'évolution de la taille des particules et donc de connaître la distribution de taille des particules introduites dans le combusteur en fonction des paramètres choisis, ce qui permet une meilleure compréhension du comportement du combusteur (cf. à titre d'exemple la figure 45).
- ★ L'état initial du lit fluidisé (masse et distribution de taille des particules) n'influence que les propriétés du système en régime transitoire (l'exemple de l'influence du diamètre de Sauter de la distribution de taille initiale des particules du lit est présenté sur la figure 46).
- ★ Les propriétés de la distribution de particules obtenue en régime permanent dépendent fortement des propriétés de l'alimentation (cf. à titre d'exemple l'influence du débit d'alimentation sur le régime permanent du lit fluidisé figure 47).
- ★ Il est possible de contrôler le temps de séjour des particules de char par une action combinée sur les débits d'alimentation et de soutirage (Figure 48).

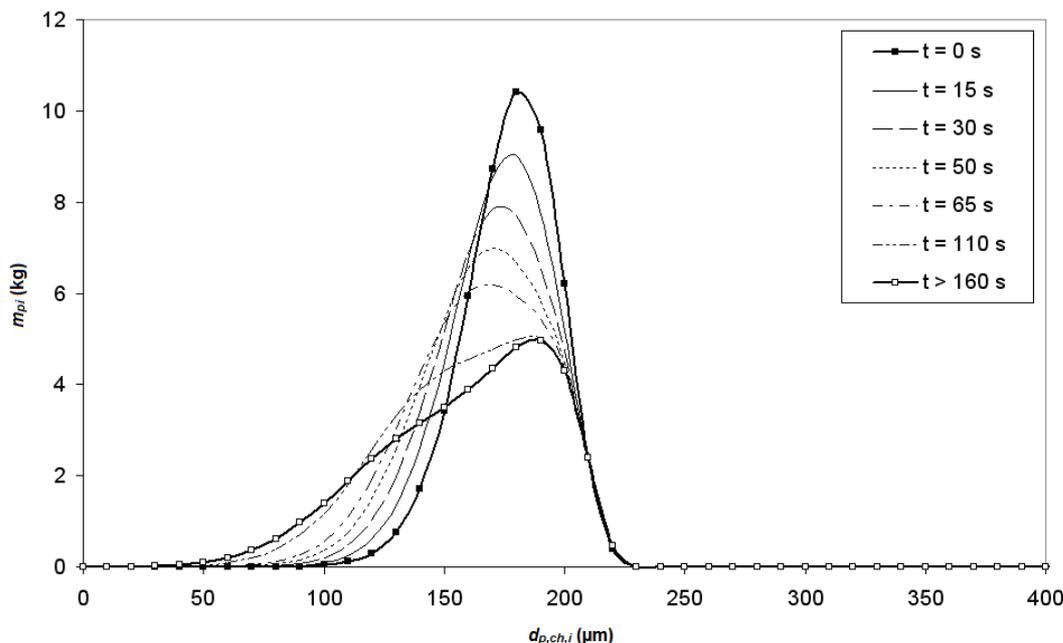


Figure 45 – Évolution temporelle de la distribution de taille des particules du lit fluidisé avec :
Distributions de taille initiale des particules du lit et des particules de l'alimentation resserrées

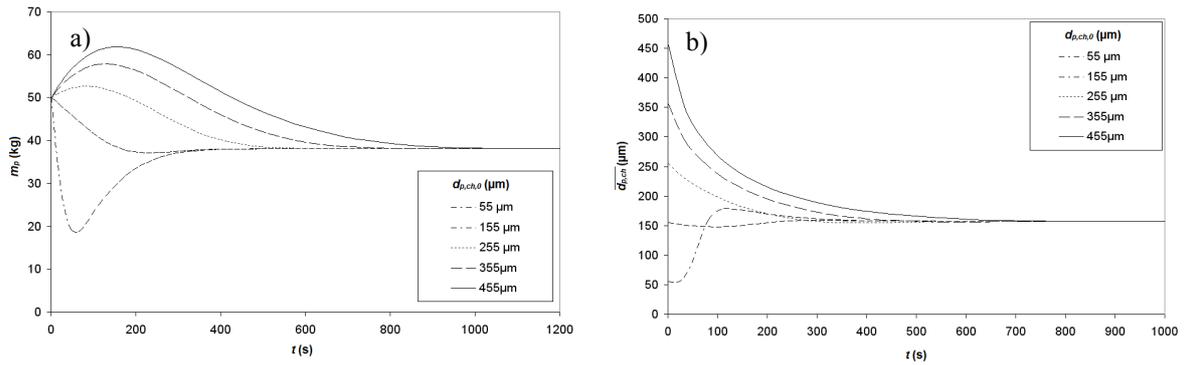


Figure 46 - Évolution temporelle des particules du lit en fonction du diamètre du diamètre de Sauter de la distribution de taille initiale des particules du lit
a) Évolution de la masse des particules
b) Évolution temporelle du diamètre de Sauter de la distribution de taille des particules du lit

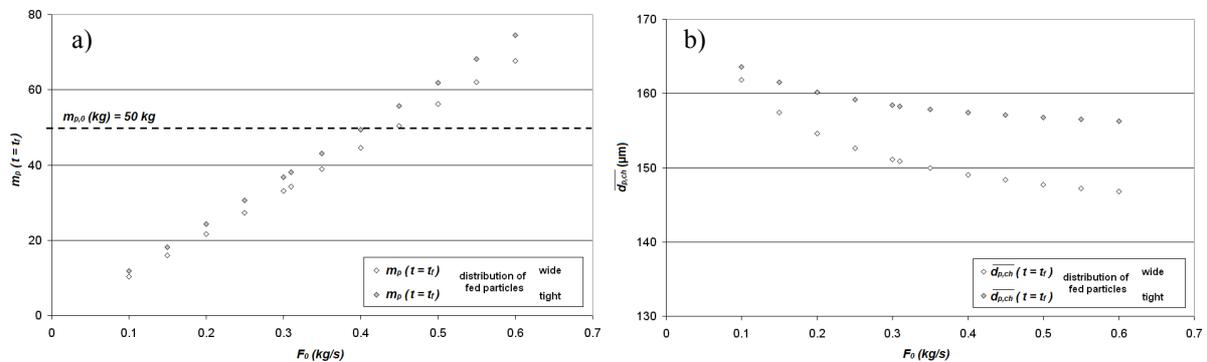


Figure 47 – Influence du débit d'alimentation sur le régime permanent
a) Masse du lit
b) Diamètre de Sauter de la distribution de taille des particules

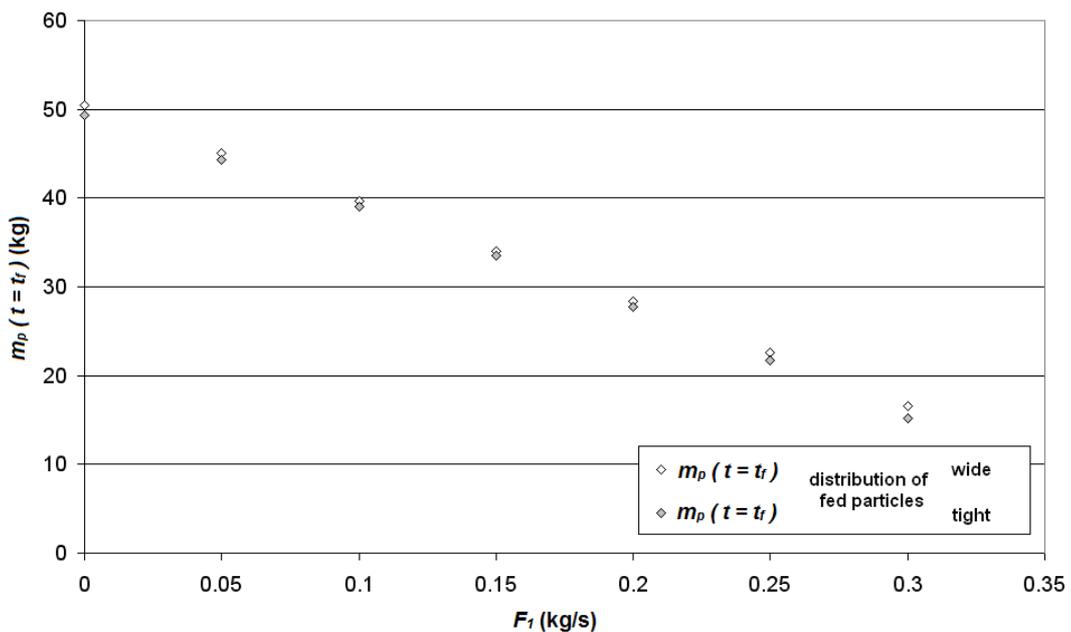


Figure 48 - Influence du débit de soutirage sur la masse de lit obtenue en régime permanent

3. PUBLICATION

December 2010, Volume 4, No.12 (Serial No.37)
Journal of Chemistry and Chemical Engineering, ISSN 1934-7375, USA



Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

Marc Detournay and Mehrdji Hémati

Chemical Engineering Laboratory, U.M.R. 5503, ENSIACET, 4 allée Emile Monso–BP 84234, 31432 Toulouse Cedex 4, France

Received: October 04, 2010 / Accepted: November 03, 2010 / Published: December 30, 2010.

Abstract: The article presents a population balance model by mass developed for studying char gasification by steam occurring in a fluidized bed. The model has been validated by comparison with existing theoretical and experimental cases. Its main goal is to have a better understanding on particles size distribution behaviour during operation of the fluidized bed, and in particular to be applied on the case of Fast Internally Circulating Fluidized Beds for char gasification. Results have shown that the initial properties of the fluidized bed particles (bed and size distribution) are almost not involved in the steady state obtained in continuous operation, which is exclusively dependent on the properties of the fed particles flow rate and size distribution, the withdrawal flow rate and the reaction properties. Moreover, it has been proven that the steady state fluidized bed mass and size distribution may be theoretically controlled by an adequate choice of feeding and withdrawal flow rates.

Key words: Population balance, size distribution, steam gasification, biomass, char, particles.

Nomenclature

C_0	Molar concentration of char in the bed after pyrolysis (mol.m ⁻³)
d_c	Char particles diameter (m)
\bar{d}_c	Char particles average diameter for studied class (m)
d_{cmoy}	Sauter mean diameter of bed particles size distribution (m)
d_{c0}	Sauter mean diameter of fed particles size distribution (m)
D_R	Rosin Rammler distribution characteristic diameter (m)
D_{Ri}	Fluidized bed initial Rosin Rammler distribution characteristic diameter (m)
D_{R0}	Feeding Rosin Rammler distribution characteristic diameter (m)
f_{cumul}	Vector of discrete distribution classes cumulated mass fractions
F_0	Mass flow rate of fluidized bed feeding (kg.s ⁻¹)
F_1	Mass flow rate of fluidized bed withdrawal (kg.s ⁻¹)
i	Iteration variable, principally used for notifying distribution classes (-)
K_C'	Reaction velocity constant based on particles surface (mol.kg ⁻¹ .m ⁻¹ .s)
m_c	Char single particle mass (kg)
N	Temporal iteration marker (-)

N_C	Number of classes in the discrete distribution (-)
n_c	Number of moles in a single particle of char (mol)
N_R	Rosin Rammler distribution Shape parameter(-)
N_{Ri}	Fluidized bed initial Rosin Rammler distribution shape parameter (-)
N_{R0}	Feeding Rosin Rammler shape parameter (-)
P_{H_2O}	Partial pressure of steam in the fluidized bed vessel (atm)
r_c	Char particle radius (m)
t	Time from the beginning of the simulation (s)
S_G	Gasification reactor section (m ²)
U_0	Fluidization superficial velocity (m ⁻¹)
V_c	Char particle volume (m ³)
W_{tot}	Total mass of bed material (kg)
Greek Letters	
Δd_c	Discrete distribution size step (m)
Δd_t	Time step (s)
κ_i^*	Elutration rate constant for class i of distribution (kg.m ⁻² .s)
ρ_g	Fluidization gas density (kg.m ⁻³)
ζ	Steam gasification conversion rate (-)

1. Introduction

Production of syngas from biomass *via* gasification by steam may take place in a Fast Internally Circulating Fluidized Bed (FICFB, Fig. 1). Biomass pellets are

Corresponding author: Marc Detournay, Ph.D., research field: chemical engineering. E-mail: marc.detournay@ensiacet.fr.

39

Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

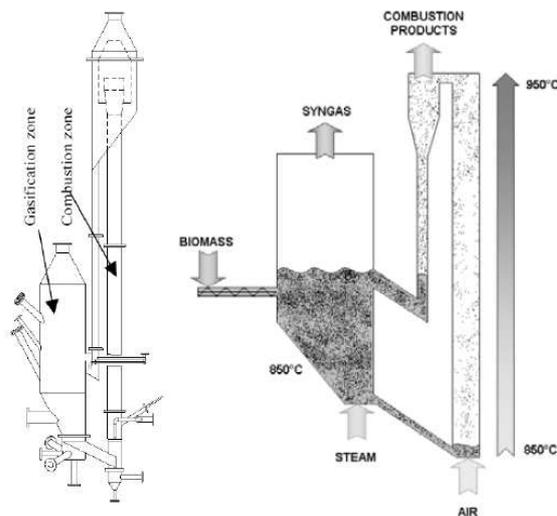


Fig. 1 Reaction unit of the FICFB Güssing Gasifier.

introduced in a bed of solid material such as olivine fluidized by steam [1, 2]. The action of steam on biomass at temperature greater than 800 °C causes pyrolysis and gasification, producing syngas and a residual carbonaceous solid named char. This char, mixed with bed material, is withdrawn continuously towards an entrained bed, put in motion by air. In this second reactor, char is consumed by combustion, transferring heat to the bed media. Once heated, the bed media is recycled into the gasification reactor to promote the endothermic gasifications reactions.

For this kind of heterogeneous conditions, fluidized bed reactors are used because of their outstanding properties for mixing and heat transferring. They provide a simple operation, isothermal conditions and high conversion even in large volumes [3].

The design of biomass gasification in FICFB plants is strongly dependent of the biomass particles distribution. Key parameters of the process are governed by the particles size. For instance, solid circulation rate [4], heat transport [5] and cyclone efficiency [6, 7] are impacted. An incomplete understanding of particles size evolution may induce inappropriate operating conditions or imperfect plant design. Those problems lead to severe problems of plant operation, as well as process yield and rentability [5].

Particles distribution is also among the most

important parameters for designing FICFB plants when considering the design of the combustion zone. The particles radius is effectively time-dependent in the combustion reactor and may be associated in steady state operation to the residence time of particles in the combustion zone.

Predicting particles size distribution behavior through the reactors of FICFB is thus a necessary step in the design of the whole process of biomass gasification.

2. Population Balance

2.1 Objectives

The presented model is a theoretical tool aimed to simulate the evolution of char particles size distribution during biomass gasification under steam atmosphere conditions. The method is based on a population balance by mass including the following elementary phenomenons: bed feeding and withdrawal, reaction, and fines entrainment by elutriation (Figs. 2 and 3).

The main objective of the present article has been to validate the model realized by comparison with experimental results from trustful sources of bibliography, obtained in similar conditions. Then a sensivity analysis of the main parameters has been realized, namely relative importance of the studied elementary phenomenons, feeding particles flow rate and size distribution, initial size distribution and mass of the fluidized bed. The model will eventually be integrated in a more complex model simulating the fluidized bed hydrodynamics and global reactive system.

2.2 Hypotheses and Considerations

- Particles size distribution is separated into N_C classes of particles of equivalent size. The size of particles in class “ T ” is wide from d_{ci} to d_{ci+1} . Every class has the same width: d_c .

$$\forall i \in [1, N_C - 1] \quad d_{c_{i+1}} = d_{c_i} + \Delta d_c \quad (1)$$

- Numerical resolution is based on temporal iterations (t) in which the evolution of each class particles weight is determined.

40 Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

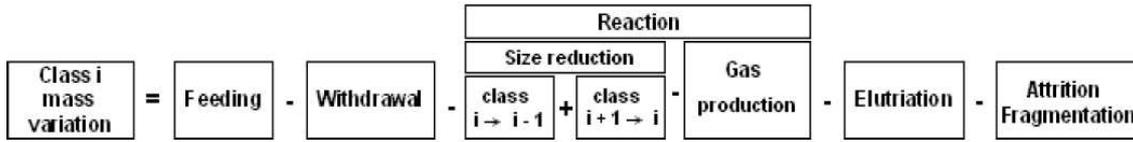


Fig. 2 Elementary phenomena composing the model main equation.

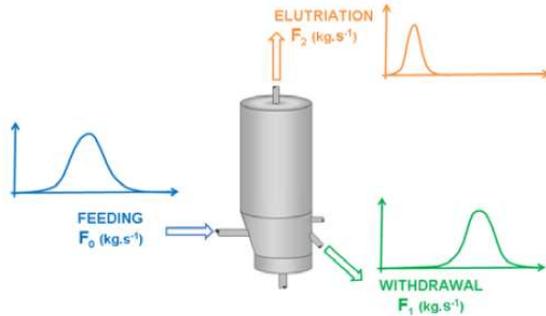


Fig. 3 Simplified diagram of inlet and outlets of the gasification fluidized bed and representation of their size distribution.

- Fresh particles feeding and withdrawal towards combustion zone have been defined as constant flow rates but may be used as variables to maintain the bed material weight constant. The size distribution of fed particles was given as an input parameter of the model.

- During the sensivity analysis, the size distribution of feeding particles has been represented by Rosin Rammler parameters. Indeed, particles resulting from grinding and from fluidized beds agitation are known to have a distribution following the principle of Rosin Rammler distribution [3]. The cumulative mass fractions of such a distribution may be described by:

$$f_{cumuli} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{d_{ci}}{D_R}\right)^{N_R}\right] \quad (2)$$

f_{cumuli} cumulative mass fraction of class i particles (-);

D_R scale parameter (m), characteristic diameter of the distribution: 63.2% of the particles have a size smaller than D_R ;

N_R shape parameter (-), which describes the distribution width and shape: the bigger N_R is, the tighter the distribution is.

- In order to analyse the results of the model the Sauter mean diameter has been defined (dp_{moy}):

$$dp_{moy} = \frac{W_{tot}}{\sum_{i=1}^{N_c} \frac{W_i}{d_{ci}}} \quad (3)$$

W_i mass of class i particles (kg);

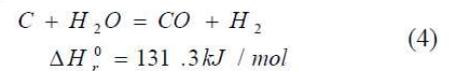
W_{tot} total weight of the bed particles (kg).

- The fluidized bed has been supposed as a stirred tank reactor. Withdrawn particles size distribution is thus the same than the bed distribution. This assumption may be made if the following specifications are matched: either particles size distribution may not present a too wide dispersion, or fluidization gas velocity may be high enough to provide satisfying mixing. Finally, if segregation eventually happens, it would be limited with a withdrawal outlet position situated at the bottom of the fluidized bed.

- The reaction has been considered as a shrinking core model, with a variation of particles size by ablation.

- Biomass gasification by steam is known to be separated into two main phases: pyrolysis and gasification reaction [8]. Due to the slowness of the pyrolysis reaction, the variation of particles size is conducted by the gasification step, which establishes the particles size distribution in the fluidized bed and thus sets the distribution of elutriated and withdrawn particles.

- Moreover, previous work has shown that the system of reaction is mainly dominated by the action of steam on char particles, presented in Eq. (4). The model has therefore been simplified by considering this reaction as the predominant in char particles size variation [9].



Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation 41

• Hemati [8] has also demonstrated that char gasification conversion rate may be described by Eq. (5):

$$\frac{d\zeta}{dt} = -\frac{3K'_c}{r_{c(t=0)}C_0}(1-\zeta)^{3/2}P_{H_2O}^{0.75} \quad (5)$$

ζ reaction conversion rate (-),

K'_c reaction velocity constant based on particles surface (mol.kg⁻¹.m⁻¹.s),

$r_{c(t=0)}$ char particles initial radius (m),

C_0 weight fraction of char before gasification (-), given as an input parameter.

P_{H_2O} partial pressure of water in the gaseous atmosphere (kg.m⁻¹.s⁻²), assumed constant in this study.

Considering a single particle, conversion rate may be linked directly to the evolution of the particle number of moles, thus to its size:

$$\zeta = \frac{n_{c(t=0)} - n_c}{n_{c(t=0)}} = 1 - \frac{V_c \rho_c}{V_{c(t=0)} \rho_c} = 1 - \left(\frac{d_c}{d_{c(t=0)}}\right)^3 \quad (6)$$

N_c number of moles of a single particle (mol),

V_c volume of a single particle (m³),

d_c particle diameter (m).

By gathering Eqs. (5) and (6), the temporal variation of particles size may be calculated. The variation of the size has been found constant overtime and independent of the particle size. It has been calculated under the fluidized bed conditions at 800 °C:

$$\left|\frac{dd_c}{dt}\right| = \frac{2K'_c}{C_0}P_{H_2O}^{0.75} = 4.07 \times 10^{-7} \text{ m.s}^{-1} \quad (7)$$

• Population distribution step has been chosen small enough to suppose the particles are uniformly distributed in each class, and that they present the same reaction behavior.

• For each class i of particles except the boundaries, terms inherent in the reaction generate an inlet and an outlet. The inlet comes from directly larger particles of class $i + 1$, which size reduces between t and $t + t$. The outlet is made up with the mass loss due mass transfer from particles to gaseous phase, and with a fraction of the class particles which size is not included in the range of class i . This fraction is transferred to directly

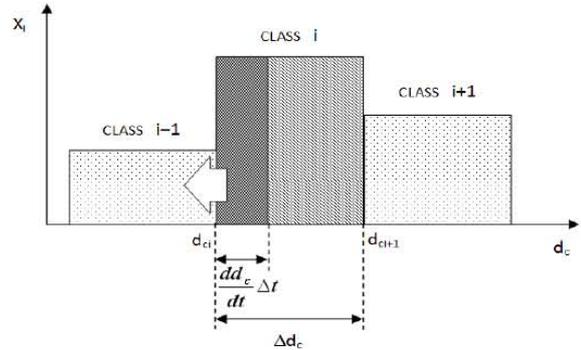


Fig. 4 Simplified diagram of particles transfer due to reaction between class i and class $i-1$.

smaller particles of class $i-1$ (Fig. 4).

In the case of FICFB gasification, the problem has been simplified by assuming reaction carbon reacts with steam only [9].

Elutriation of the finest particles has been defined as a second outlet with the model of elutriation rate constant (*cf.* further).

The model results are aimed to be compared with collected experimental data. In the case of FICFB case, physical phenomenon such as fragmentation, attrition and potential agglomeration have been neglected in the first approach.

3. Model Equation

For an infinitesimal amount of time, the equation presented on Fig. 2, when all assumptions are taken into account, may be differentiated and formulated by:

$$\left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{total} = \left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{feeding} - \left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{withdrawal} - \left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{reaction\ outlet\ i-1} + \left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{reaction\ inlet\ i+1} - \left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{elutriation} \quad (8)$$

Feeding

$$\left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{feeding} = F^0 X_i^0 \quad (9)$$

F^0 flow rate of fed particles (kg.s⁻¹),

X_i^0 weight fraction of class i for fed particles.

Withdrawal

$$\left.\frac{dW_i}{dt}\right|_{withdrawal} = F^1 \frac{W_i}{W_{tot}} \quad (10)$$

42 Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

F^j flow rate of withdrawn particles ($\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$),

W_i/W_{tot} weight fraction of class i in the bed. It will also be referred as X_i .

Reaction terms

Because Eq. (7) shows that temporal variation of any particle diameter is constant overtime, it may be concluded that between t and $t + \Delta t$, every particle's diameter has been reduced of:

$$d_{c(t)} - d_{c(t+\Delta t)} = \frac{dd_c}{dt} \Delta t \quad (11)$$

At the end of an iteration time between t and $t + \Delta t$, the size of an amount of the class particles has become smaller to be still considered in the class (Fig. 4). This amount may be evaluated by admitting all the particles leaving the class i due to reaction are the particles which have a size initially (at the beginning of the time iteration) included between:

$$d_{ci} \leq d_{transfer} < d_{ci} + \frac{dd_c}{dt} \Delta t \quad (12)$$

$d_{transfer}$ size of the particles leaving class i between t and $t + \Delta t$.

Since all the particles of the class are included between d_{ci} and $d_{ci} + d_c$, the fraction of particle leaving a class due to size reduction by reaction ($X_{transfer}$) may be evaluated to:

$$X_{transfer} = \frac{\frac{dd_c}{dt} \Delta t}{\Delta d_c} \quad (13)$$

The size reduction of particles from class $i + 1$ leads to the introduction of the following mass of particles in class i Eq. (14).

$$\left. \frac{dW_i}{dt} \right|_{reaction \text{ inlet } i+1} = \frac{dd_c}{\Delta d_c} W_{i+1} \quad (14)$$

By analogy, the mass of particles leaving class i towards class $i-1$ because of size reduction is:

$$\left. \frac{dW_i}{dt} \right|_{reaction \text{ outlet } i-1} = \frac{dd_c}{\Delta d_c} W_i + \quad (15)$$

mass transfer to gas phase

Since the distribution step has been chosen small enough to assume all particles mass vary like the mass of the average size particle of the class. In order to evaluate the transfer of mass from solid to gaseous phase (*i.e.* loss of mass for the bed material), a reduction rate has been defined, and calculated on the basis of class i average particle:

$$\tau_R = \frac{m_{c(t)} - m_{c(t+\Delta t)}}{m_{c(t)}} = 1 - \frac{\left(\bar{d}_{ci} - \frac{dd_c}{dt} \Delta t \right)^3}{\bar{d}_{ci}^3} \quad (16)$$

τ_R reduction rate (-),

\bar{d}_{ci} average size of class i particles (m).

The mass transferred from class i bed material to gaseous phase during a time iteration may thus be calculated with Eq. (17):

$$mass \ transfer \ to \ gaseous \ phase = \tau_R \frac{W_i}{\Delta t} \quad (17)$$

Elutriation

$$\left. \frac{dW_i}{dt} \right|_{elutriation} = \kappa_i^* S_G \frac{W_i}{W_{tot}} \quad (18)$$

S_G reactor section (m^2),

κ_i^* elutriation rate constant ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$). It is calculated on the basis of empirical data [1]. In the case of biomass gasification FICFB, elutriation rate constant can be approached by the empirical correlation developed by Merrick and Highley [10]:

$$\kappa_i^* = \rho_g U_0 \left[\begin{array}{l} 0.0001 + 130 \exp \\ \left(-10.4 \left(\frac{U_{ti}}{U_0} \right)^{0.5} \left(\frac{U_{mf}}{U_0 - U_{mf}} \right)^{0.25} \right) \end{array} \right] \quad (19)$$

U_0 gas fluidization velocity ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),

U_{ti} terminal velocity of class i particles ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),

U_{mf} minimum fluidization of the bed ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),

ρ_g density ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$).

Model final equation

$$\begin{aligned} \frac{dW_i}{dt} = & F^0 X_i^0 - F^1 \frac{W_i}{W_{tot}} - \frac{dd_c}{\Delta d_c} W_i + \frac{dd_c}{\Delta d_c} W_{i+1} \\ & - \left[1 - \frac{\left(\bar{d}_{ci} - \frac{dd_c}{dt} \Delta t \right)^3}{\bar{d}_{ci}^3} \right] \frac{W_i}{\Delta t} - \kappa_i^* S_G \frac{W_i}{W_{tot}} \end{aligned} \quad (20)$$

Three methods of numerical resolution have been tested: explicit, implicit, and Crank-Nicolson method. It has been found that Crank method Nicolson was

Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation 43

more efficient and had a faster convergence than the others [11, 12].

4. Population Balance Model Validation

Existing results from the literature have been compared to the presented model results to corroborate its validity and accuracy.

4.1 Wide Size Distribution of Shrinking Particles

The first example has been simulated from Kunii and Levenspiel results [3]. The fluidized bed is fed with a known wide size distribution of particles, at a rate of 1 kg.s^{-1} without any withdrawal of solid material. The particles diameter temporal variation is known ($dd_c/dt = 1.58 \times 10^{-8} \text{ m.s}^{-1}$) and elutriation phenomenon is significant and concentrated on fines (particles smaller than $300 \mu\text{m}$).

Results are presented on Fig. 5a, the gap between model results and values reported by Kunii and Levenspiel is presented on Fig. 5b.

4.2 Elutriation and Attrition of a Catalyst

In this example, reported by Kunii and Levenspiel [3], the size of catalyst particles decreases by the attrition caused by action of bubbles and agitation of

the fluidizing bed. The fines generated by attrition are assumed entrained thanks to a high velocity of fluidizing gas. A rate of size change has been elaborated in order to model the attrition phenomenon as a reaction process by ablation at the surface, allowing the use of the presented model. The particles feeding rate is 0.047 kg.s^{-1} , and withdrawal rate is 0.01 kg.s^{-1} .

The model has been transformed to integrate the specific shrinking velocity term of this example, displayed for each class of particles (Table 1).

Results are presented on Fig. 6a, the gap between model results and values reported by Kunii and Levenspiel is presented on Fig.6b. Yet, the accuracy of the model has been considered satisfying to be applied to further applications.

4.3 Shrinking-Core Consumption Process

In order to predict the evolution of particle size distribution during solid consumption in the specific case of methylchlorosilanes synthesis for silicon production, a population balance model has been developed by Bourgeois et al. [13]. This process involves the consumption of particles following a shrinking core model. Temporal evolution of the

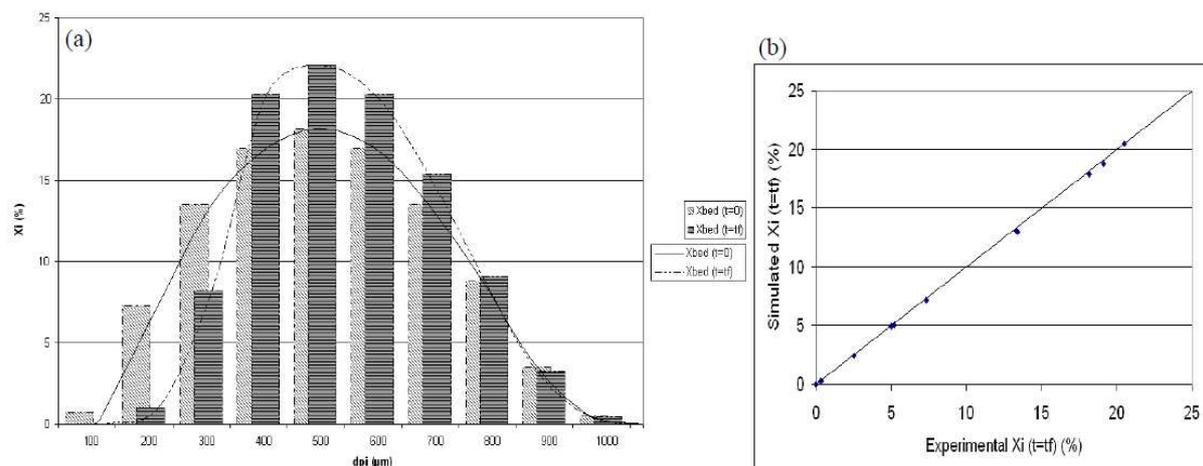


Fig. 5 Validation of the model-wide size distribution of shrinking particles. (a) Initial and final mass fraction distribution found by the model, (b) Evaluation of the difference between Kunii and Levenspiel and the model results.

($t = t_f$ represents the steady state reached).

44 Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

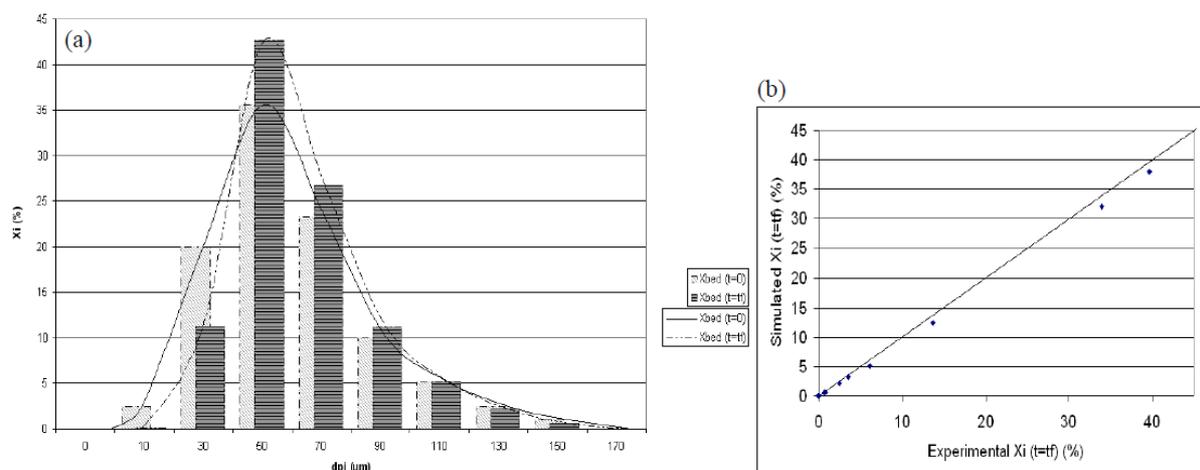


Fig. 6 Validation of the model - Elutriation and attrition of a catalyst. (a) Initial and final mass fraction distribution found by the model, (b) Evaluation of the difference between Kunii and Levenspiel and the model results.

($t = t_f$ represents the steady state reached)

Table 1 Data introduced in the model for comparison in the case "Elutriation and attrition of a catalyst."

Mean size of particles class ($\times 10^{-5}$ m)	Feed composition (%)	dd_c/dt ($\times 10^{-12}$ m. s^{-1})
17	0	25.6
15	0.95	22.4
13	2.45	19.2
11	5.2	16
9	10.1	12.8
7	23.2	9.6
5	35.65	6.4
3	20	3.2
1	2.45	0.4

particles population in a batch reactor ($F_0 = F_1 = 0 \text{ kg.s}^{-1}$) has been studied and presented by Garapin Morin [14].

Both population balances have been exploited experimental data gathered by Garapin Morin in order to simulate the mechanism. The temporal variation of particles size has been set at $dd_c/dt = 9.28 \times 10^{-10} \text{ m.s}^{-1}$, and elutriation has been neglected since the bed is mechanically agitated instead of fluidized.

The progression of the particles distribution is presented for both models on Fig. 7a and 7b. Evolution of both distributions has been found similar on the same intervals of time. This comparison has validated the behaviour of the model in batch conditions.

5. Model Exploitation: Fluidized Bed Particles Size Distribution during Char Gasification

The goal of this exploitation is to generate anticipated data around particles distributions in order to have a better understanding of various configurations of size distributions in a fluidized bed of char gasification. The evolution of the bed particles distribution has particularly been studied in several cases of feeding and initial size distributions particles.

Case 1: Batch reaction with elutriation

In the first time, a reactor of 50 kg of char has been studied in batch conditions ($F_0 = F_1 = 0 \text{ kg.s}^{-1}$) to isolate elementary phenomenon (which parameters are reminded in Eq. 7 for reaction and Eq. 19 for elutriation). These simulations have yielded the expected results (decreasing bed material mass and Sauter diameter, increasing amount of elutriated particles) and will not be commented in this article. Two initial states have defined for the bed particles size distribution: one has a high shape parameter, and has thus a tight shape, while the second has a small shape parameter and a wide shape. They both have the same scale diameter (Table 2). The evolution of the size distribution in mass during reaction is presented on

45

Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

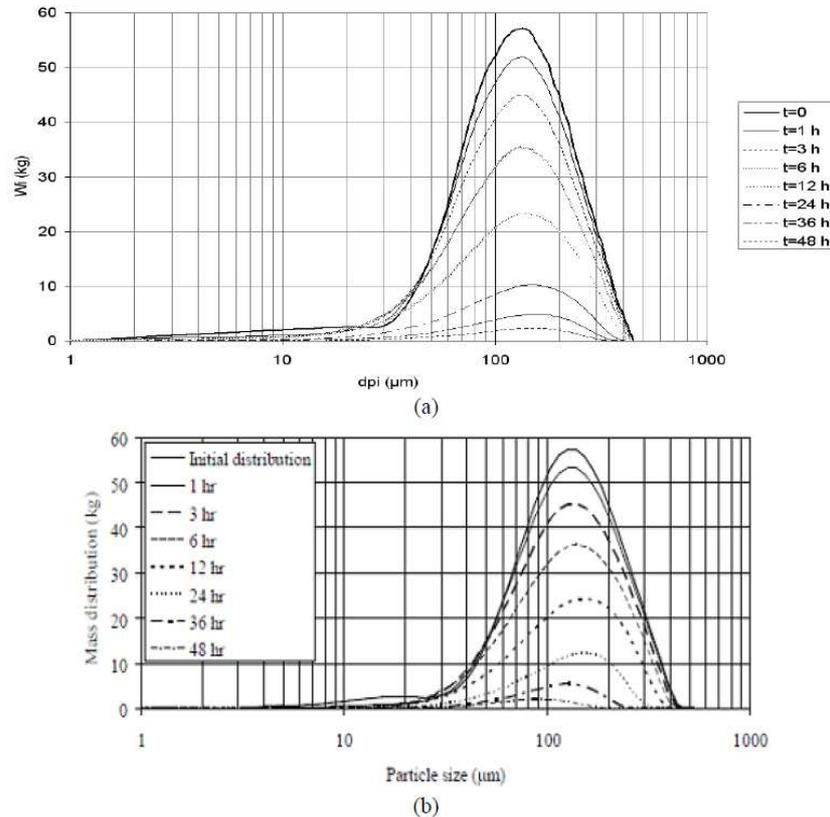


Fig. 7 Validation of the model - Shrinking-core consumption process. (a) temporal evolution of mass distribution found by model, (b) temporal evolution of mass distribution found by Bourgeois.

Table 2 Initial parameters of the bed particles distribution for Case 1.

	Case 1Tight	Case 1Wide
Scale parameter (D_{Ri})	200 μm	200 μm
Shape parameter (N_{Ri})	20	3
Shape of the distribution	Tight	Wide

Figs. 8a and 8b.

It may be noticed that for a tight initial size distribution of the bed (Fig. 8a), the shape of the distribution is much more affected than for a wide distribution (Fig. 8b). When modeled by Rosin Rammler type distribution, the shape parameter (N_R) decreases from 20 to 3 for an initially tight distribution, yet it remains almost constant at 3 for an initially wide distribution.

Case 2: Reaction and elutriation with constant feeding

A feeding flow rate of particles has been added to the

previously studied fluidized bed. This situation fits to many laboratories experimentations carried out about gas-solid reactions in fluidized beds (char and slug gasification and combustion). For this kind of reactions units, the goal is to balance the inlet flow rate with the mass taken out from the bed *via* elutriation and reaction, in order to free the reactor from a withdrawal flow rate.

In order to generate an initial bed with adequate parameters, the previous batch example has been used to determine the particles size distribution obtained for a given conversion rate, in both initial bed particles size distributions presented on Table 2.

During previous work in press, the gasification conversion rate has been searched in order to provide satisfying heat transfer and syngas production in the FICFB [9]. Results show that a residence time of the char particles in the reactor leading to a char

46 Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

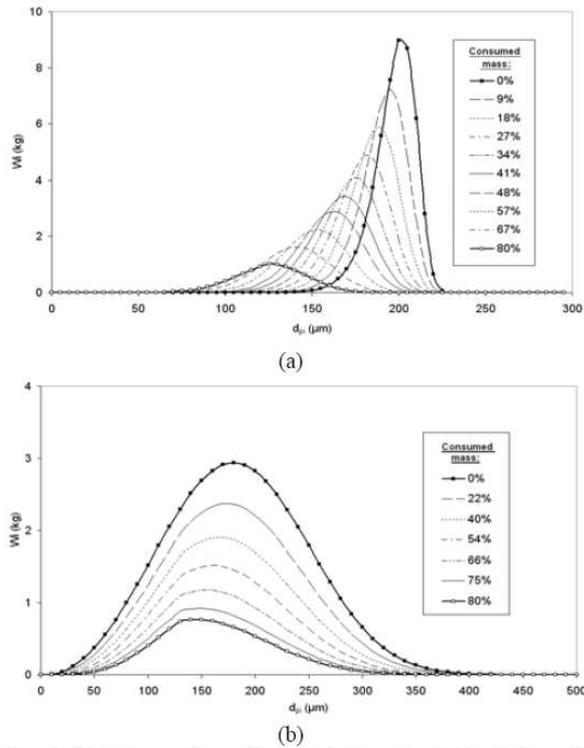


Fig. 8 Batch reaction with elutriation. (a, b) Evolution of the distribution mass fractions of the bed in function of conversion rate (a) $N_{Ri} = 20$, (b) $N_{Ri} = 3$.

conversion rate of 30% meets the requirements for correct operation of the plant.

The particles size distributions obtained are presented on Fig. 9a and 9b, and their Rosin Rammler parameters are displayed on Table 3. Those distributions have been used as an initial state of the fluidized bed particles for the following simulations.

In order to study the effect of initial bed material and feeding particles, four cases have been investigated. Two beds of particles after 30% conversion, with the size distribution presented in Table 3 have been fed with particles presenting two fresh size distributions (Table 2). The evolution of the bed particles in those four cases is presented in Fig. 10a to 10d. A steady state is reached for every case.

More importantly, the results show that the parameters of the initial bed material do not play a major role in the steady state properties. In fact, the final size distribution on Fig. 10a and 10c, with a

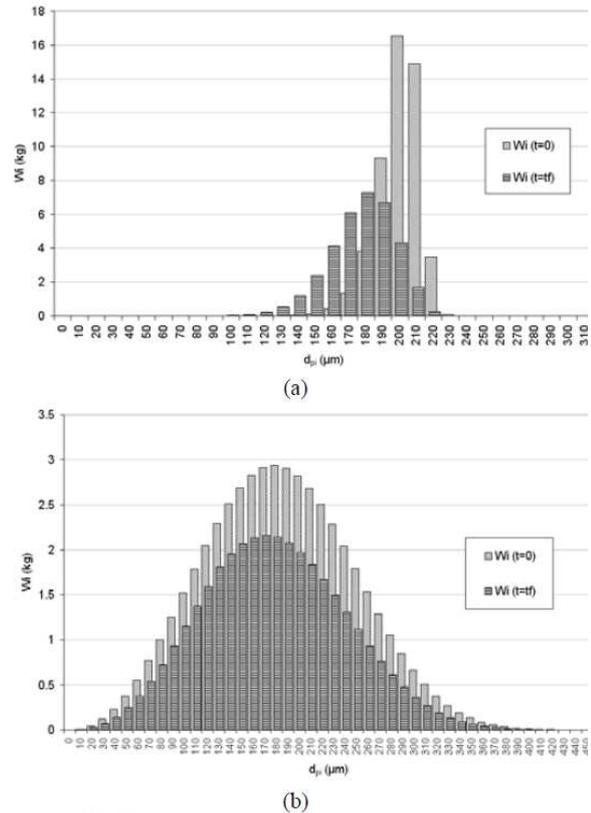


Fig. 9 Final mass distribution after a 30% conversion rate (a) Initial distribution [$D_{Ri} 200 \mu m$, $N_{Ri} 20$], (b) Initial distribution [$D_{Ri} 200 \mu m$, $N_{Ri} 3$].

Table 3 Final parameters of the bed particles size distribution after a conversion rate of 30%.

	Case 1Tight	Case 1Wide
	(After conversion rate 30%)	
$D_{Ri}(t=tf)$	183 μm	195 μm
$N_{Ri}(t=tf)$	10.10	2.97

(Initial parameters of the bed particles distributions for Case 2)

different initial bed distribution but with the same wide size distribution fed particles, is the same in both cases. In the same manner, tight size distribution particles yield the almost same steady state (Fig. 10b and 10d).

It may also be remarked that a wide size distribution for fed particles leads to a longer time to reach steady state (about 5 min on Fig. 10a and 10c versus less than 3 min for tight size distribution fed particles on Fig. 10b and 10d).

In the case of a continuously fed fluidized bed, the steady state of the bed particles size distribution seems

Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation 47

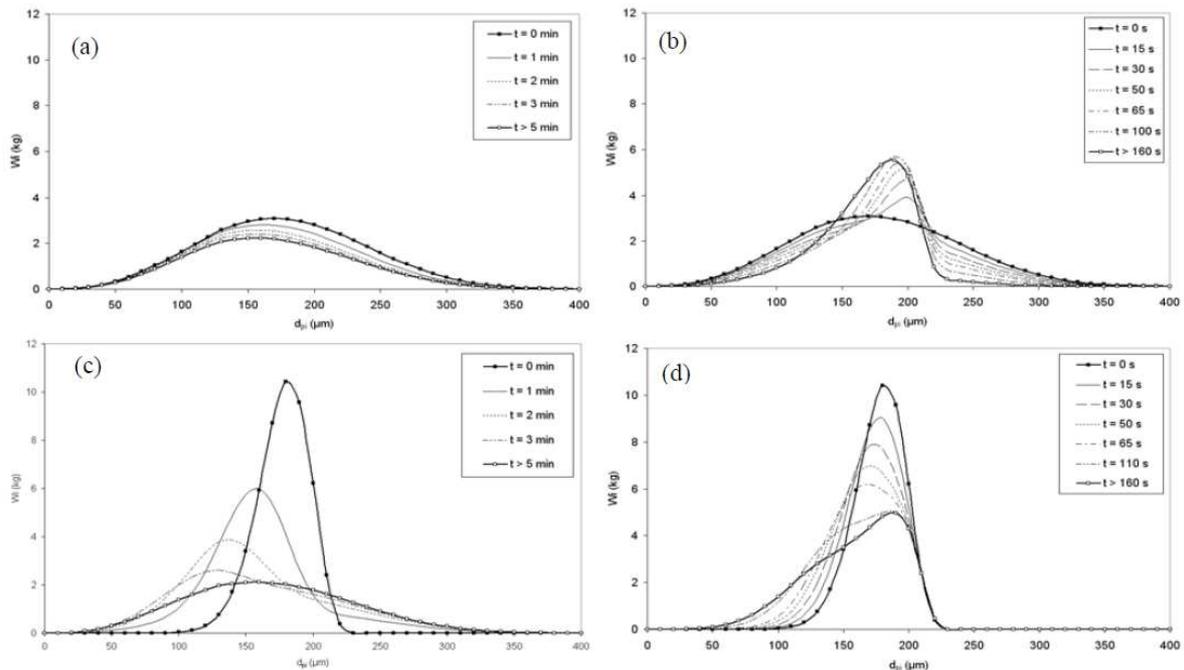


Fig. 10 Temporal evolution of particles mass distribution. (a) Wide feeding distribution $N_{R0} = 3$, Wide initial distribution $N_{Ri} = 3$, (b) Tight feeding distribution $N_{R0} = 20$, Wide initial distribution $N_{Ri} = 3$, (c) Wide feeding distribution $N_{R0} = 3$, Tight initial distribution $N_{Ri} = 20$, (d) Tight feeding distribution $N_{R0} = 20$, Tight initial distribution $N_{Ri} = 20$.

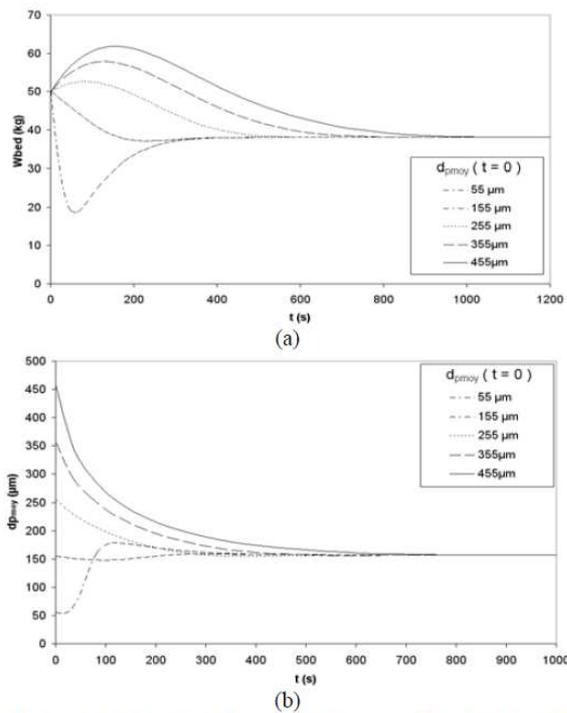


Fig. 11 Temporal evolution of bed mass and bed particles distribution Sauter diameter with constant fed particles distribution and flow rate: Impact of bed initial distribution Sauter diameter.

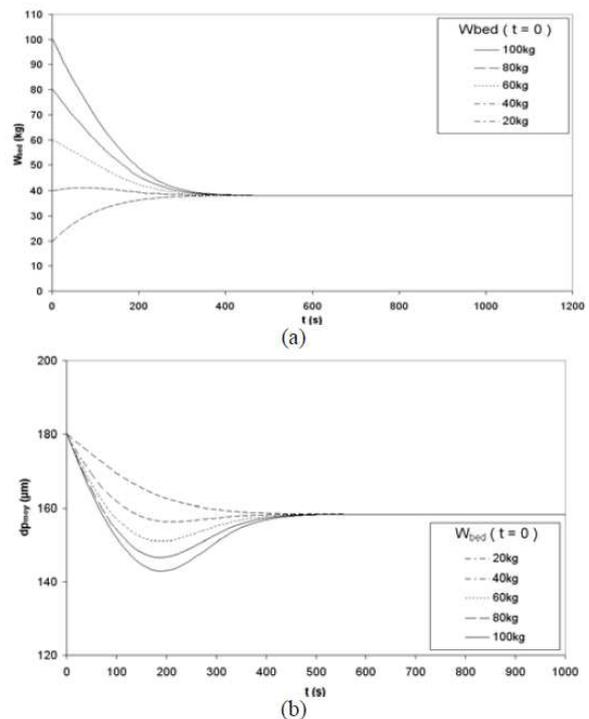


Fig. 12 Temporal evolution of bed mass and bed particles distribution Sauter diameter with constant fed particles distribution and flow rate: Impact of bed initial mass.

48 Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation

to be independent of bed initial parameters. Those parameters have thus been reviewed in order to conclude. Both initial mass and size distribution have been tested. First, five cases of initial bed particles have been studied, while keeping initial mass constant and feeding particles properties and flow rate constant. Fig. 11a and 11b present the total mass and Sauter mean diameter evolution of the bed particles size distribution (initial Sauter diameter from 55 to 455 μm). The steady state reached in every case presents exactly the same bed mass and particles size distribution (about 40 kg and 160 μm), even if the evolution towards final state is slightly different.

The same study has been realized for initial bed mass. While keeping bed particles initial distribution and fed particles properties constant, the bed initial mass has been reviewed from 20 to 200 kg. The results, displayed on Fig. 12a and 12b, show that steady state is independent of bed initial mass. One may remark that the steady state properties are the same than for Sauter diameter review (Fig. 11).

Once the dependency on initial properties of the bed has been studied, fed particles properties have been investigated to evaluate their effect of bed mass and Sauter diameter of the bed particles distribution at steady state. The sensitivity of the model of population balance has been then studied with the addition of a constant feeding flow rate of particles, from 0 (batch situation already studied) to 0.6 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$

A linear behaviour has been observed by following the steady state bed mass for the whole range of feeding flow rates (Fig. 13a). Physical phenomena generating an outlet on the fluidized bed mass balance are proportional to the bed mass. To compensate an increasing inlet of particles, the mass obtained when the steady state is reached is inevitably more important. It is thus simple to isolate an adequate feeding flow rate to maintain the bed mass equal to a wanted value. For instance, maintaining a bed mass of 50 kg needs a feeding flow rate of 0.45 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ for the chosen wide size distribution for fed particles (Fig. 13a) and of 0.4 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$

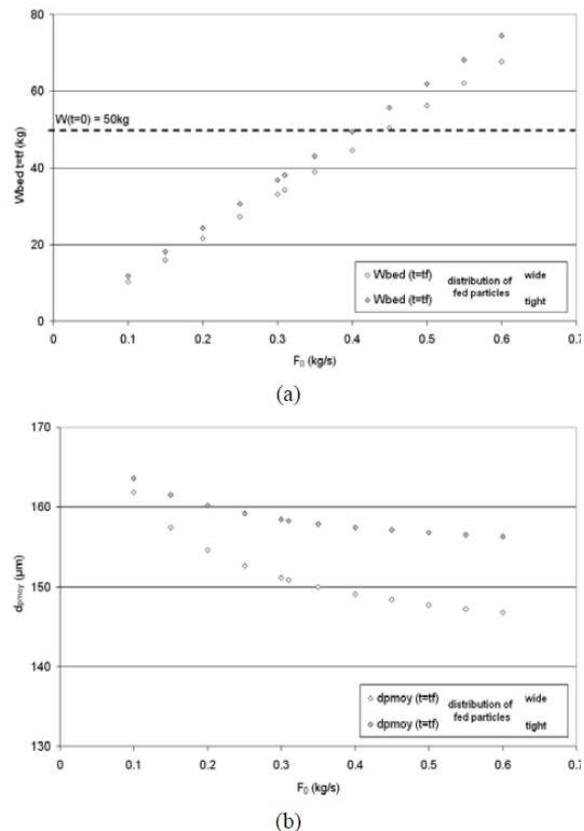


Fig. 13 Impact of feeding flow rate on: (a) bed mass, (b) bed particles distribution Sauter diameter.

for a tight size distribution for fed particles (Fig. 13b).

As a direct consequence, particles time residence in the fluidized bed increase with the bed mass and particles size reduction by reaction and elutriation is promoted. Smaller particles are more affected by elutriation, since entrainment by elutriation is limited for larger particles. The Sauter diameter of bed particles distribution is thus decreased as the particles flow rate increases. In the range of feeding flow rates studied, Sauter diameter for steady state bed particles size distribution has been observed from about 147 to 163 μm . This difference should not be considered as small, as the size of particles of the bed obtained at steady state is of prime importance if a withdrawal is set. Indeed, for an industrial scale, the withdrawn particles will be consumed by combustion. Both hydrodynamics and necessary residence time for this combustion operation

Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation 49

are strongly dependant from the size of withdrawn particles.

Finally, in order to illustrate the influence of fed particles size distribution Sauter diameter on obtained steady state, the sensitivity analysis on this parameter have been displayed for wide distribution of fed particles with a Sauter diameter from 50 to 650 μm . Results are displayed on Fig. 14a and 14b. A increasing Sauter diameter decreases the amount of particles affected by elutriation, since the proportion of large particles increases. This yields to increase both mass and distribution Sauter diameter of the bed particles.

Case 3: Reaction and elutriation with constant feeding and withdrawal

A withdrawal has finally completed the model equation. Due to the assumption of perfect mixing of the particles in the fluidized bed, all the parameters of the withdrawn particles are equivalent to bed particles

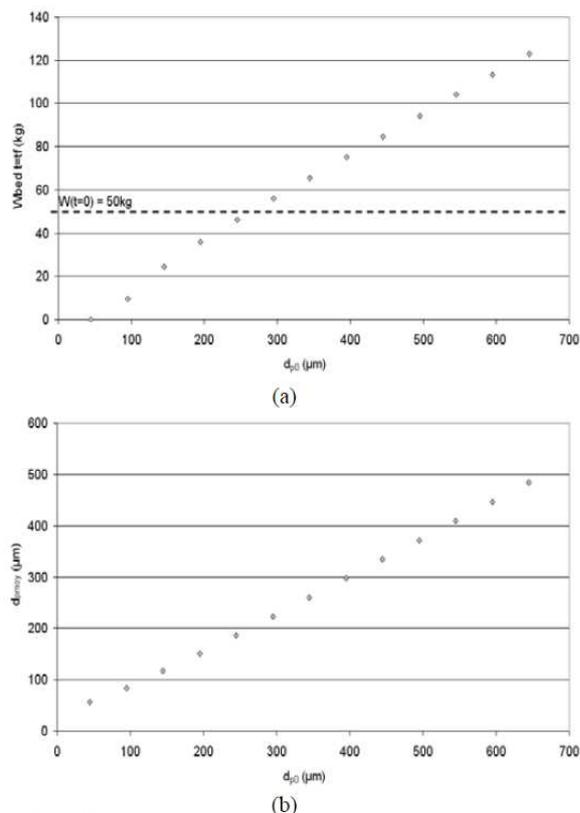


Fig. 14 Impact of feeding particles Sauter diameter (d_{p0}) on: (a) bed mass, (b) bed particles distribution Sauter diameter.

The influence of the withdrawal flow rate from 0 (case 3 previously studied) up to 0.3 $\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$ on the mass of the bed obtained at steady state is presented Fig. 15a and 15b.

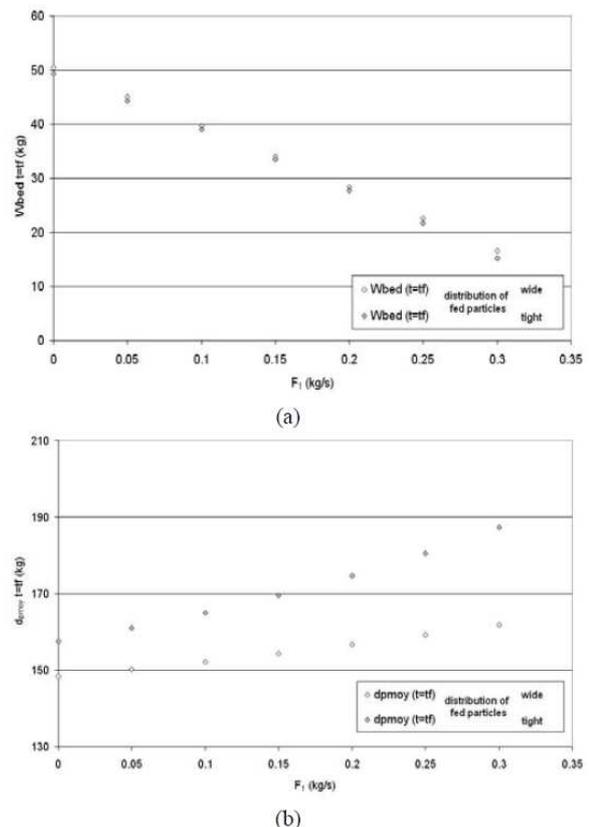


Fig. 15 Impact of withdrawal flow rate on: a) bed mass, b) bed particles distribution Sauter diameter.

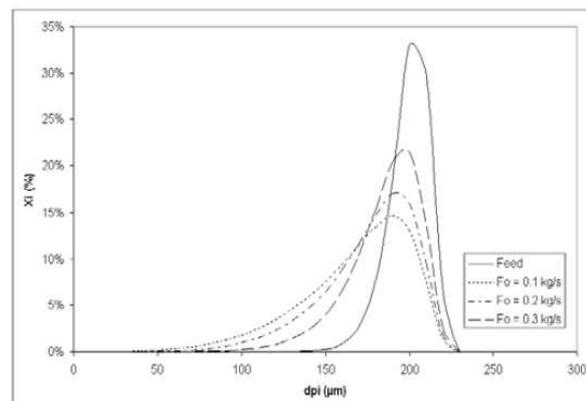


Fig. 16 Comparison of fed particles size distribution and steady state bed particles size distribution for different withdrawal flow rates.

50 **Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation**

The withdrawal rate represents an additional outlet for the mass balance. In comparison to the previous case without withdrawal, it may be noticed that an increasing flow rate of withdrawn particles reduces the importance of elutriation and reaction in the mass balance. The necessary mass in order to match up the mass inlet and outlet is thus smaller as the withdrawal flow rate increases. The residence time of the particles in the reacting bed is accordingly shorter, and the reduction of the particles size decreases with the raising withdrawal flow rate. On Fig. 16 are displayed the steady state distributions for increasing withdrawal flow rates. It may be concluded that the distribution of the bed particles gets closer to the fed particles distribution as the withdrawal flow rate increases.

6. Conclusions

A particles population balance model has been realized in order to be applied to fluidized bed reactor, and more particularly for steam gasification of char in FICFB. The model includes feeding and withdrawal potential uses, mass loss by reaction, shrinking size by reaction and entrainment by elutriation. This model has been tested and validated by comparison with experimental data, and it has then been exploited to analyse the sensibility of bed particles distribution in function of the bed initial properties and of feeding particles properties. In order to uncouple the phenomena, the simulations have gradually included reaction, then elutriation, feeding rate and finally withdrawal rate.

The following main conclusions have been made:

Initial properties of the fluidized bed materials do not play a major role in steady state conditions. They only impact the dynamical behaviour of the bed, before reaching a steady state. The properties of the particles obtained in steady state are indeed entirely dependent from the parameters chosen for the particles fed in the fluidized bed, mainly flow rate and size distribution Sauter diameter.

A strong link between particles residence time and inlet and outlet flow rates has been noticed. Indeed, the fluidized bed mass is raising with the feeding flowrate, raising subsequently the residence time of the particles. In the same manner, steady state bed mass is inversely related to withdrawal flow rate.

Finally, the model results have conformed the idea of controlling the withdrawal particles size and the fluidized bed mass thanks to an adequate combination of feeding and withdrawal flow rates. The model realized will be an effective theoretical tool which to simulate a pilot-scale FICFB dynamic and steady state behaviour.

References

- [1] H. Hofbauer, R. Rauch, G. Loeffler, S. Kaiser, E. Fercher, H. Tremmel, Six years experience with the FICFB-gasification process, in: 12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, 2002.
- [2] A. Zschetsche, A. Hofbauer, A. Schmidt, Gasification in an internally circulating fluidized bed, in: 8th European Conference on Biomass for Agriculture and Industry, 1994 pp. 1771-1777.
- [3] D. Kunii, O. Levenspiel, Fluidization Engineering, 2nd Ed., Butterworth, Heineman, Boston, 1991, pp. 351-357.
- [4] C. Klett, E.U. Hartge, J. Werther, Time-dependent behavior of a catalyst in a fluidized bed/cyclone circulation system, *AIChE Journal* 53(4) (2007) 769-779.
- [5] K. Redemann, E.U. Hartge, J. Werther, A particle population balancing model for a circulating fluidized bed combustion system, *Powder Technology* 191 (2009) 78-90.
- [6] E. Hugi, L. Reh, Focus on solids strand formation improves separation performance of highly loaded circulating fluidized bed recycle cyclones, *Chemical Engineering and Processing* 39 (2000) 263-273.
- [7] L. Reh, Development potentials and research needs in circulating fluidized bed combustion, *China Particuology* 1 (2003) 185-200.
- [8] M. Hemati, Etude de la pyrolyse et de la gazéification de bois par thermogravimétrie et en lit fluidisé de catalyseur, PhD thesis, Toulouse National Polytechnic Institute, 1984.
- [9] M. Detournay, M. Hemati, R. Andreux, Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles: comparison between experimental results and thermodynamic equilibrium predictions, *Powder Technology* (accepted 01/14/2010, in press).

Biomass Vapogasification in Fluidized Bed: Modelling of Char Population Balance and Experimental Validation 51

- [10] D. Merrick, J. Highley, Particle size reduction and elutriation in a fluidized bed process, *AIChE Symp.* 10 (137) (1974) 366-378.
- [11] J. Crank, P. Nicolson, A practical method for numerical evaluation of solutions of partial differential equations of the heat conduction type, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 43 (1947) 50-67.
- [12] J. Etienne, *Numerical Analysis-Finite Element Method for Elliptic and Parabolic*, Liège University, 1998.
- [13] F. Bourgeois, N. Garapin Morin, M. Hemati, Development of population balance model for analyzing a reactive fluidization process, *Recent Progress in Process Engineering* 2007, 96.
- [14] N. Garapin Morin, M. Hemati, C. Rosier, J. Grollemund, C. Daniel, Direct synthesis of methylchlorosilanes: contact mass characterization and kinetic modelling, in: *18th International Congress of Chemical and Process Engineering*, Prague, Czech Republic, 2008.

Lire
la seconde partie
de la thèse