



UNIVERSITÉ DE
SHERBROOKE

Faculté de génie

Département de génie mécanique

Maîtrise en environnement - Profil recherche

CONCEPTION D'UN RÉCUPÉRATEUR DE CHALEUR
VISANT L'AUGMENTATION DE L'EFFICACITÉ ÉNERGÉTIQUE
D'UN PROCÉDÉ DE GAZÉIFICATION DES RÉSIDUS SOLIDES URBAINS

Mémoire de maîtrise en environnement
Spécialité : génie mécanique

Composition du jury
ESTEBAN CHORNET
MARCEL LACROIX
YVES MERCADIER

GUILLAUME DROLET



Library and Archives
Canada

Published Heritage
Branch

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Direction du
Patrimoine de l'édition

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*
ISBN: 978-0-494-79740-2
Our file *Notre référence*
ISBN: 978-0-494-79740-2

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.


Canada

Résumé

La gazéification des résidus solides urbains (RSU) est une technologie qui permet de produire de l'électricité, de la chaleur, du gaz de synthèse ou des biocarburants à partir de déchets qui seraient autrement enfouis. Elle aborde donc simultanément les problématiques environnementales de la gestion des matières résiduelles et de la production d'énergie renouvelable. Enerkem est une entreprise sherbrookoise qui se spécialise dans la gazéification de résidus de toutes sortes, dont les RSU. L'efficacité énergétique de son procédé pourrait être augmentée de 5,6 à 11,2% par l'ajout d'un récupérateur de chaleur. Pour qu'il fonctionne correctement, celui-ci doit être installé avant le système de lavage, à une étape où le syngaz contient encore plusieurs contaminants. Ces contaminants sont déterminants dans la conception du récupérateur de chaleur puisqu'il est nécessaire de minimiser l'entartrage des surfaces d'échange pour en assurer la fiabilité à long terme.

Ce projet de maîtrise vise à concevoir un récupérateur de chaleur pour augmenter l'efficacité énergétique du procédé d'Enerkem lors de la gazéification des RSU. Pour y arriver, les contaminants dans le syngaz issu de la gazéification des RSU ont été échantillonnés à l'usine pilote d'Enerkem. La caractérisation de ces contaminants a permis de trouver la concentration et la composition des goudrons ainsi que la concentration et la taille des particules contenus dans le syngaz. L'élaboration d'un modèle de calcul du point de rosée a ensuite permis de déterminer la température minimale du syngaz pour éviter la condensation des goudrons. Des gammes de vitesses de syngaz sont également identifiées en fonction des caractéristiques des particules.

Une géométrie souhaitable pour le récupérateur de chaleur est ensuite identifiée à l'aide de références bibliographiques. À partir de cette configuration, des calculs de transfert de chaleur ont permis d'étudier le dimensionnement ainsi que les risques d'entartrage du récupérateur de chaleur en fonction de la variation de plusieurs conditions d'opération. Les paramètres variés sont les températures d'entrée et de sortie du syngaz, la vitesse d'écoulement ainsi que la pression du syngaz et du fluide d'échange, et finalement le diamètre des tubes dans le récupérateur. Ces calculs sont effectués pour quatre fluides d'échange différents, soit l'eau, l'air, la vapeur et l'huile thermique. Les fluides d'échange

appropriés pour le récupérateur de chaleur sont identifiés.

La dernière partie du projet consiste au dimensionnement d'un récupérateur de chaleur adapté à l'usine pilote d'Energem. Un fluide d'échange est choisi, de même qu'un matériau de fabrication résistant bien à la corrosion en milieu réducteur. Les dimensions du récupérateur sont calculées en fonction du débit nominal de syngaz de l'usine pilote ainsi qu'en considérant les limites d'espace du bâtiment. L'effet de l'entartrage du récupérateur est quantifié.

MOTS-CLÉS : Gazéification, résidus solides urbains, récupérateur de chaleur, point de rosée, entartrage, échantillonnage, goudrons, particules.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier mes directeurs de recherche, Esteban Chornet et Marcel Lacroix, qui ont su m'orienter judicieusement à travers les différentes étapes de mon projet selon leurs connaissances respectives. La pertinence et la justesse de vos conseils m'ont permis d'accomplir mon projet sans détour, tout en me laissant la liberté dont j'avais besoin. Merci.

Mes remerciements s'adressent également à toute l'équipe d'Enerkem, qui m'a permis de vivre la réalité de la gazéification. Je pense ici plus particulièrement à Martin Gagnon, Boris Valsecchi, Aca Mincic et Jacques Bureau. Merci pour votre support technique et vos réponses à mes questions les plus pragmatiques.

Je suis également reconnaissant envers plusieurs professionnels de l'Université de Sherbrooke, qui me sont venus en aide chacun à leur façon. Merci à Michel Trottier qui, par sa grande disponibilité, m'a permis de démystifier la chromatographie gazeuse. Merci à Sonia Blais, Carole-Anne Létourneau, Stéphane Gutierrez et Gaston Boulay pour les analyses qu'ils ont réalisées sur mes contaminants. Merci à Réal Dubuc pour son travail d'artisan dans l'assemblage de ma verrerie. Merci à Jean-François Comeau de m'avoir rappelé assidûment chacune des étapes administratives que j'aurais autrement oubliées.

Je désire aussi remercier le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FQRNT) pour son apport financier sans lequel mes études graduées n'auraient probablement pas eu lieu.

Finalement, un merci tout spécial à ma copine Marielle, pour son respect de mon rythme de travail et ses encouragements à toutes les étapes de mon projet.

Table des matières

1	Introduction	1
1.1	Contexte du projet	1
1.1.1	Mise en situation	1
1.1.2	Introduction à la gazéification	2
1.1.3	Sélection de la matière première	4
1.1.4	Le procédé d'Enerkem	4
1.2	Problématique	7
1.3	Objectifs	9
2	État des connaissances	10
2.1	Contaminants dans la gazéification de la biomasse	10
2.1.1	Définition de goudrons	10
2.1.2	Classification des goudrons	11
2.1.3	Conditions de formation des goudrons	14
2.1.4	Mesures secondaires d'enlèvement des goudrons	18
2.1.5	Contaminants inorganiques	19
2.2	Méthodes d'échantillonnage des goudrons et des particules	21
2.2.1	Méthode d'échantillonnage usuelle	21
2.2.2	Méthodes d'échantillonnage alternatives	24
2.2.3	Méthode d'échantillonnage standard	25
2.3	Récupérateurs de chaleur	26
2.3.1	Géométries possibles	26
2.3.2	Entartrage par condensation des goudrons	28
2.3.3	Entartrage par condensation des inorganiques	29
2.3.4	Entartrage par impact inertiel des particules	30
2.3.5	Entartrage par thermophorèse	32
2.3.6	Entartrage par réactions chimiques	32
2.3.7	Érosion par les particules	33
2.3.8	Conditions d'opération	34
2.3.9	Sélection des matériaux	38

3	Méthodologie	42
3.1	Échantillonnage dans l’usine pilote d’Enerkem	42
3.1.1	Description de la station d’échantillonnage et de son utilisation . . .	43
3.1.2	Conditions d’opération lors de l’échantillonnage	46
3.2	Caractérisation des contaminants	46
3.2.1	Quantification, identification et granulométrie des particules	46
3.2.2	Quantification et identification des goudrons	47
3.3	Détermination du point de rosée	49
3.3.1	Présentation du modèle	49
3.3.2	Validation du modèle	52
3.4	Dimensionnement du récupérateur de chaleur	54
3.4.1	Sélection de la géométrie et des conditions d’opération	55
3.4.2	Calculs de transfert de chaleur	55
4	Résultats et discussion	61
4.1	Analyse des goudrons	61
4.1.1	Concentration de goudrons	61
4.1.2	Composition des goudrons	62
4.1.3	Point de rosée	65
4.1.4	Température de solidification	69
4.2	Analyse des particules	70
4.2.1	Concentration de particules	70
4.2.2	Granulométrie des particules	70
4.2.3	Composition des particules	72
4.3	Effet des conditions d’opération sur le récupérateur de chaleur	72
4.3.1	Effet de la température	75
4.3.2	Effet de la vitesse d’écoulement	78
4.3.3	Effet de la pression	82
4.3.4	Effet du diamètre des tubes	83
4.4	Dimensionnement d’un récupérateur de chaleur pour l’usine pilote d’Enerkem	84
5	Conclusion	90
5.1	Résultats importants	90
5.2	Perspectives futures	93

Bibliographie	95
A Compositions des matériaux	104
B Propriétés des goudrons	106
C Compositions de goudrons	116

Liste des figures

1.1	Bilan d'énergie du procédé d'Enerkem pour une gazéification à 150 kPa et 780°C.	5
2.1	Distribution de quatre catégories de goudrons en fonction de la température, pour un temps de résidence de 300 ms.	13
2.2	Principaux éléments des méthodes d'échantillonnages les plus fréquemment utilisées pour les goudrons et les particules.	22
2.3	Points de rosée à pression atmosphérique des catégories de goudrons définies au tableau 2.3.	29
3.1	Schéma de la station d'échantillonnage.	44
3.2	Effet de la variation de la pression, la concentration de goudrons, l'humidité dans le syngaz et la composition des goudrons lors de la comparaison des points de rosée calculés avec le modèle simple et avec Hysys.	53
3.3	Effet de la variation de la concentration de goudrons et la composition des goudrons lors de la comparaison des points de rosée calculés avec le modèle simple et avec le modèle du ECN.	54
3.4	Géométrie et dimensions du récupérateur de chaleur utilisé pour les calculs de transfert de chaleur.	56
4.1	Composition des goudrons obtenue à l'aide du chromatographe n°1.	62
4.2	Composition des goudrons obtenue à l'aide du chromatographe n°2.	63
4.3	Effet de la variation de la pression et de l'humidité dans le syngaz sur le point de rosée calculé à l'aide de la composition issue de la combinaison des figures 4.1 et 4.2.	66
4.4	Importance relative de chaque goudron sur le point de rosée en fonction de leur masse molaire.	68
4.5	Photos des particules prises à l'aide d'un MEB à des grossissements de 350X et 950X.	71
4.6	Analyse par dispersion d'énergie des particules, effectuée à l'aide d'un MEB.	72
4.7	Effet de la variation des températures d'entrée et de sortie du syngaz dans le récupérateur de chaleur sur la proportion de chaleur récupérée et la quantité de chaleur récupérée pour un débit de syngaz de 250 Nm ³ /h.	76
4.8	Effet de la température de sortie du syngaz sur la surface d'échange nécessaire et le point froid dans le récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est de l'air, de l'eau, de la vapeur ou de l'huile thermique.	77

4.9	Effet de la vitesse du syngaz sur la surface d'échange nécessaire et le point froid dans le récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est de l'air, de l'eau, de la vapeur ou de l'huile thermique.	79
4.10	Effet de la vitesse du fluide sur la surface d'échange nécessaire et le point froid dans le récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est de l'air, de l'eau, de la vapeur ou de l'huile thermique.	81
4.11	Effet du diamètre des tubes sur la surface d'échange nécessaire et la longueur du récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est de l'air, de l'eau, de la vapeur ou de l'huile thermique.	83
B.1	Diagramme de Cox pour les goudrons inclus dans le modèle de calcul de point de rosée.	111

Liste des tableaux

1.1	Composition typique du syngaz sec d'Enerkem lors de la gazéification à l'air des résidus solides urbains.	6
1.2	Concentrations des principaux contaminants inorganiques gazeux contenus dans le syngaz sec d'Enerkem avant le lavage, lors de la gazéification à l'air des résidus solides urbains.	7
1.3	Distribution de taille des particules contenues dans le syngaz d'Enerkem avant les cyclones.	7
2.1	Classification des goudrons en deux catégories selon leur masse molaire. . .	12
2.2	Classification des goudrons en quatre catégories selon leurs conditions de formation.	12
2.3	Classification des goudrons en cinq catégories selon leurs propriétés physiques.	14
2.4	Classification des goudrons en neuf catégories selon leur nombre de cycles.	15
2.5	Résumé des ajustements de conditions d'opération du récupérateur de chaleur pour minimiser les différents mécanismes d'entartrage par le syngaz. . .	36
2.6	Conditions d'opération de la partie convective de récupérateurs de chaleur pour différentes matières premières.	37
2.7	Résistance à la corrosion de différents alliages dans des environnements de gazéification.	41
3.1	Principales caractéristiques et conditions d'opération des GC-MS utilisés pour l'identification des goudrons.	48
4.1	Identification des goudrons des chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2. . .	64
4.2	Détermination du point de rosée du syngaz d'Enerkem en fonction des trois principales sources d'erreur du calcul.	69
4.3	Dimensionnement typique de récupérateurs de chaleur pour quatre fluides d'échange différents.	74
4.4	Dimensionnement d'un récupérateur de chaleur en courants parallèles pour l'usine pilote d'Enerkem avec l'huile thermique comme fluide d'échange. . .	85
A.1	Compositions des alliages évalués pour la résistance à la corrosion au tableau 2.7.	105
B.1	Propriétés des goudrons des chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2. . . .	107

B.2	Coefficients de régression de la pression de vapeur pour le modèle de calcul de point de rosée.	109
B.3	Structures moléculaires des goudrons des chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2.	112
C.1	Compositions de goudrons utilisées pour la validation du modèle de calcul de point de rosée à l'aide de Hysys.	117
C.2	Compositions de goudrons utilisées pour la validation du modèle de calcul de point de rosée à l'aide du modèle du ECN.	118
C.3	Surfaces des pics des goudrons identifiés dans les chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2.	119

Lexique

Alkyle: Radical univalent dont la formule générale est C_NH_{2N+1} . Le méthyle (CH_3), l'éthyle (C_2H_5) et le propyle (C_3H_7) en sont des exemples.

Composé aromatique: Composé cyclique dont la molécule est doté d'une grande stabilité due à la circulation d'électrons autour de son(ses) cycle(s). Le benzène, le phénol, le naphthalène et le styrène en sont des exemples.

Composé cyclique: Composé organique dont la molécule est formée d'une chaîne fermée d'atomes organisés en anneau (généralement, des atomes de carbones). Le benzène et le cyclohexane en sont des exemples.

Composé hétérocyclique: Composé cyclique dont la molécule contient un(des) anneau(x) constitué(s) d'au moins un atome différent des autres. Par exemple, dans l'anneau de la pyridine, un des atomes de carbone est remplacé par un atome d'azote.

Composé organique: Composé chimique dont la molécule contient du carbone et de l'hydrogène.

Composé oxygéné: Composé dont la molécule contient de l'oxygène.

Composé phénolique: Composé organique dont la molécule est constituée d'un groupe hydroxyle (OH) attaché à un hydrocarbure aromatique. Le phénol et le crésol en sont des exemples.

Composé polycyclique: Composé cyclique dont la molécule contient plusieurs anneaux fusionnés.

Hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP): Composé aromatique polycyclique dont la molécule ne contient que des atomes de carbone et d'hydrogène. Le naphthalène, l'anthracène et le phénanthrène en sont des exemples.

Hydrocarbure léger: Hydrocarbure acyclique dont la molécule contient entre un et cinq atomes de carbone.

Nm³ : Unité de mesure du volume d'un gaz correspondant à 1 m³ à pression atmosphérique (101,325 kPa) et à 0°C.

Oléfine : Hydrocarbure acyclique possédant au moins une double liaison C=C et dont la formule générale est C_NH_{2N}. L'éthylène (C₂H₄) et le propylène (C₃H₆) en sont des exemples.

Résidus solides urbains (RSU) : Type de déchets principalement constitué des ordures ménagères et dont la collecte est sous la responsabilité des municipalités. Les déchets commerciaux, institutionnels et industriels légers sont parfois inclus dans les RSU, tandis que les déchets dangereux en sont exclus.

Liste des acronymes et des sigles

ASTM: *American society for testing material*

AIE: Agence internationale de l'énergie

CEN: Comité européen de normalisation

ECN: *Energy research center of the Netherlands*

GC-FID: *Gas chromatography, flame ionization detector*

GC-MS: *Gas chromatography, mass spectrometry*

HAP: Hydrocarbure aromatique polycyclique

IGCC: *Integrated gasification combined cycle*

MEB: Microscope électronique à balayage

RSU: Résidus solides urbains

SPA: *Solid-phase adsorption*

Liste des symboles

A	Surface d'échange thermique (m^2)
C_p	Chaleur massique ($\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$)
D	Diamètre (m)
e	Hauteur des aspérités d'une surface (m)
f	Coefficient de friction (-)
\bar{f}	Fugacité partielle (kPa)
h	Coefficient de convection ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)
k	Conductivité thermique ($\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$)
L	Longueur (m)
\dot{m}	Débit massique (kg/s)
N	Nombre de tubes d'un récupérateur (tubes)
Nu	Nombre de Nusselt (-)
P	Pression (kPa)
P^{vap}	Pression de vapeur (kPa)
Pr	Nombre de Prandtl (-)
q	Chaleur échangée (W)
R	Constante des gaz parfaits ($8,3145 \text{ kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$)
R	Résistance thermique (K/W)
R''	Résistance thermique surfacique ($\text{m}^2\cdot\text{K}/\text{W}$)
Re	Nombre de Reynolds (-)
S	Section d'écoulement d'un fluide (m^2)
S_D, S_L, S_T	Distance entre les tubes, tel qu'illustré à la figure 3.4 (m)
T	Température (K)
ΔT_{lm}	Différence de température moyenne logarithmique (K)
U	Coefficient de transfert de chaleur global ($\text{W}/\text{m}^2\cdot\text{K}$)
V	Vitesse d'écoulement (m/s)
\underline{V}	Volume molaire (m^3/kmol)

x	Fraction molaire d'un liquide (-)
y	Fraction molaire d'un gaz (-)
γ	Coefficient d'activité d'un mélange (-)
μ	Viscosité dynamique (N·s/m ²)
ρ	Masse volumique (kg/m ³)
ϕ	Coefficient de fugacité (-)
$\bar{\phi}$	Coefficient de fugacité partielle (-)

Exposants

L	Propriété d'un liquide
sat	Propriété d'une substance à l'état saturé
V	Propriété d'un gaz

Indices

ai	Propriété de l'acier inoxydable
cal	Dimension de la calandre
chi	Dimension entre deux chicanes
$cond$	Propriété de conduction
$conv$	Propriété de convection
e	Dimension externe
ent	Propriété d'entartrage
H ₂ O	Propriété de l'eau
i	Propriété de la substance i (pour \bar{f} , P , \underline{V} , x , y , γ , ϕ , $\bar{\phi}$)
i	Propriété d'un fluide qui entre dans le récupérateur (pour T)
i	Dimension interne (pour D)
f	Propriété du fluide d'échange
max	Propriété maximum
o	Propriété d'un fluide qui sort du récupérateur
s	Propriété évaluée aux conditions de la surface
sg	Propriété du syngaz
tot	Propriété totale

Chapitre 1

Introduction

Les sections 1.1, 1.2 et 1.3 présentent respectivement le contexte, la problématique et les objectifs du projet.

1.1 Contexte du projet

Cette section contient une mise en situation, une introduction à la gazéification, la justification de la sélection de la matière première utilisée dans le cadre de ce projet, ainsi qu'une présentation plus particulière du procédé de gazéification d'Enerkem.

1.1.1 Mise en situation

Les préoccupations grandissantes concernant les changements climatiques poussent les communautés scientifique et politique internationales à explorer différentes solutions de rechange aux énergies fossiles. Parallèlement, la gestion des matières résiduelles fait aussi partie des problématiques environnementales importantes à l'échelle mondiale. Les lieux d'enfouissement sanitaire existants arrivent en fin de vie et les nouveaux sites sont de plus en plus difficiles à faire approuver. La gazéification des résidus solides urbains (RSU) aborde ces deux problèmes simultanément en permettant la production d'énergie renouvelable à partir de déchets, qui se trouvent ainsi détournés de l'élimination.

Enerkem est une entreprise sherbrookoise qui se concentre sur le développement de la gazéification d'une variété de matières premières, dont les RSU. Pour augmenter le rendement énergétique de son procédé, elle désire y ajouter un récupérateur de chaleur pour le gaz chaud provenant du gazogène. La conception de ce système de récupération de chaleur constitue le coeur de ce projet de maîtrise, réalisé en collaboration avec Enerkem.

1.1.2 Introduction à la gazéification

La gazéification est un procédé d'oxydation partielle par lequel la matière organique est convertie en composés gazeux, typiquement en monoxyde de carbone (CO), dioxyde de carbone (CO₂), hydrogène (H₂) et méthane (CH₄) (Heermann *et al.*, 2000). Le gaz synthétique (syngaz) ainsi produit est ensuite nettoyé et peut être utilisé comme combustible pour produire de l'énergie électrique et/ou thermique à partir de turbines à vapeur, turbines à gaz, moteurs à combustion interne, chambres de combustion ou piles à combustible. Les cycles combinés de gazéification intégrés (IGCC¹) utilisent simultanément des turbines à gaz et à vapeur pour augmenter le rendement électrique global du procédé jusqu'à environ 40% (Bakker *et al.*, 1984, 1985; Belgiorno *et al.*, 2003; Joshi et Lee, 1996). Le syngaz peut également être converti en combustibles de haute qualité comme le méthanol ou l'éthanol (Rollins *et al.*, 2002; Sousa, 2001).

Il existe différents procédés de gazéification qui fonctionnent à des températures entre 540 et 1925°C et des pressions entre 100 et 4200 kPa (Liscinsky *et al.*, 2002; Rollins *et al.*, 2002; Sutton *et al.*, 2001). Les agents oxydants utilisés peuvent être de l'air, de l'air enrichi en oxygène, de l'oxygène ou de la vapeur (Belgiorno *et al.*, 2003; Sousa, 2001). L'utilisation d'air produit un syngaz ayant une valeur calorifique plus faible qu'avec l'oxygène pur puisque l'azote qu'il contient n'intervient pas dans les réactions de conversion et dilue le syngaz en résultant. De son côté, la vapeur favorise la production d'hydrogène dans le syngaz (Belgiorno *et al.*, 2003). Peu importe l'agent oxydant utilisé, le taux d'oxygène lors de la gazéification se situe généralement entre 0,2 et 0,4 (Dayton, 2002; Gil *et al.*, 1999; Narváez *et al.*, 1996; Padban *et al.*, 2000; Sousa, 2001), c'est-à-dire 20 à 40% de la quantité d'oxygène nécessaire à une combustion stoechiométrique.

Le gazogène constitue le réacteur à l'intérieur duquel prennent place les réactions de gazéification. Il existe une grande variété de types de gazogènes. La majorité d'entre eux appartiennent à l'une des trois catégories suivantes : lit fixe, lit fluidisé ou flux forcé² (Belgiorno *et al.*, 2003; Heermann *et al.*, 2000; Klein, 2002; Liscinsky *et al.*, 2002; Ståhlberg *et al.*, 1998; Zevenhoven et Kilpinen, 2002). Les deux types de gazogènes à lit fixe les plus répandus sont ceux à tirage ascendant³ et à tirage descendant⁴. Les gazogènes à lit

1. De l'anglais *Integrated Gasification Combined Cycle*

2. De l'anglais *entrained flow*

3. De l'anglais *updraft gasifiers*

4. De l'anglais *downdraft gasifiers*

bullant⁵ et à lit circulant⁶ représentent quant à eux les deux principales catégories de gazogènes à lit fluidisé.

Les gazogènes à lit fixe contiennent un lit de matière première dont la hauteur est maintenue constante en retirant les cendres par le bas à mesure que la matière première est ajoutée. La matière première est injectée par le haut du gazogène et se convertit progressivement lors de sa descente. Dans les gazogènes à tirage ascendant, l'agent oxydant est injecté à la base du réacteur et le syngaz est récupéré par le haut, ce qui fait qu'on les désigne aussi comme des réacteurs à contre-courant puisque le syngaz et la matière première s'écoulent dans des directions opposées. Par contre, dans les gazogènes à tirage descendant, l'agent oxydant pénètre à mi-hauteur du réacteur et le syngaz en ressort par le bas, ce qui force le syngaz à traverser le lit. Ces gazogènes sont aussi identifiés comme des réacteurs à courants parallèles puisque le syngaz et la matière première s'écoulent dans la même direction.

Les gazogènes à lit fluidisé contiennent un lit de matières inertes maintenues en mouvement par l'injection de l'agent oxydant à la base du réacteur. La matière première est injectée directement dans le lit pour être fluidisée avec les inertes, ce qui permet d'uniformiser la température dans le réacteur. Le syngaz est récupéré dans le haut du gazogène. La différence entre les gazogènes à lit bullant et à lit circulant réside dans la façon de gérer le mouvement du lit. La section supérieure des gazogènes à lit bullant est plus large que sa base, ce qui entraîne une diminution de vitesse du syngaz et force les inertes et la matière première non convertie à retomber dans le lit. Dans le cas des lits circulants, le lit est entraîné jusqu'à la sortie du gazogène et séparé du syngaz par un cyclone, ce qui permet de le retourner en continu dans le gazogène.

De leur côté, les gazogènes à flux forcé ne contiennent pas de lit. L'agent oxydant est injecté dans le haut du réacteur, à proximité de la matière première qui est pulvérisée sous la forme d'une boue. Les températures d'opération de ces gazogènes sont suffisamment élevées pour fondre toutes les cendres. Le bas du réacteur doit donc être refroidi pour solidifier les cendres et les éjecter sous forme de laitier.

5. De l'anglais *bubbling bed*

6. De l'anglais *circulating bed*

1.1.3 Sélection de la matière première

Plusieurs types de matières premières peuvent être gazéifiés : du charbon, du bois, du plastique, de la paille, de la glycérine et plusieurs autres matières organiques. Parmi ces matières, celles composées de biomasse ont l'avantage de réduire les émissions de gaz à effet de serre lorsque l'ensemble de leur cycle de vie est comparé à celui des combustibles fossiles puisque le CO_2 émis est réutilisé par les plantes lors de leur croissance (Mozafarian et Zwart, 2003). Les RSU sont partiellement constitués de biomasse et profitent donc en partie de cet avantage. De plus, leur gazéification répond au besoin grandissant d'une gestion intégrée des matières résiduelles. Le recyclage et le compostage adressent eux aussi ce problème, mais certaines matières y sont impropres et sont actuellement envoyées à l'élimination. La gazéification est une technique de valorisation des déchets qui se démarque avantageusement de l'élimination par l'enfouissement ou l'incinération. En effet, lors de l'enfouissement, de grandes quantités de méthane (CH_4) sont émises à l'atmosphère, même en présence de puits de captage de biogaz, et la lixiviation des déchets peut poser des problèmes de contamination des sols et des eaux souterraines. Pour sa part, l'incinération ne permet pas d'atteindre des rendements énergétiques aussi élevés que la gazéification et elle émet de plus grandes quantités de polluants à l'atmosphère (Klein, 2002; Malkow, 2004). L'incinération ne permet pas non plus de produire des carburants de haute qualité comme le méthanol ou l'éthanol.

Il est aussi important de souligner que les RSU sont abondants partout à travers le monde, et que leur préparation à la gazéification ne nécessite que peu de traitements. Cette disponibilité leur donne un avantage économique et environnemental par rapport à certains types de biomasse comme le maïs ou le bois, qui doivent être cultivés avant de pouvoir fournir de l'énergie ou du carburant. La gazéification des RSU contribue à changer leur statut de déchets vers celui de ressources.

Ainsi, vu leur grand intérêt environnemental, les RSU sont choisis comme matière première dans le cadre de ce projet de maîtrise. Pour limiter l'ampleur du projet, seulement cette matière sera étudiée pour la conception du récupérateur de chaleur.

1.1.4 Le procédé d'Energem

Un schéma du procédé de gazéification d'Energem est présenté à la figure 1.1. Le gazogène utilise un lit fluidisé bullant. L'agent oxydant peut être de l'air ou un mélange

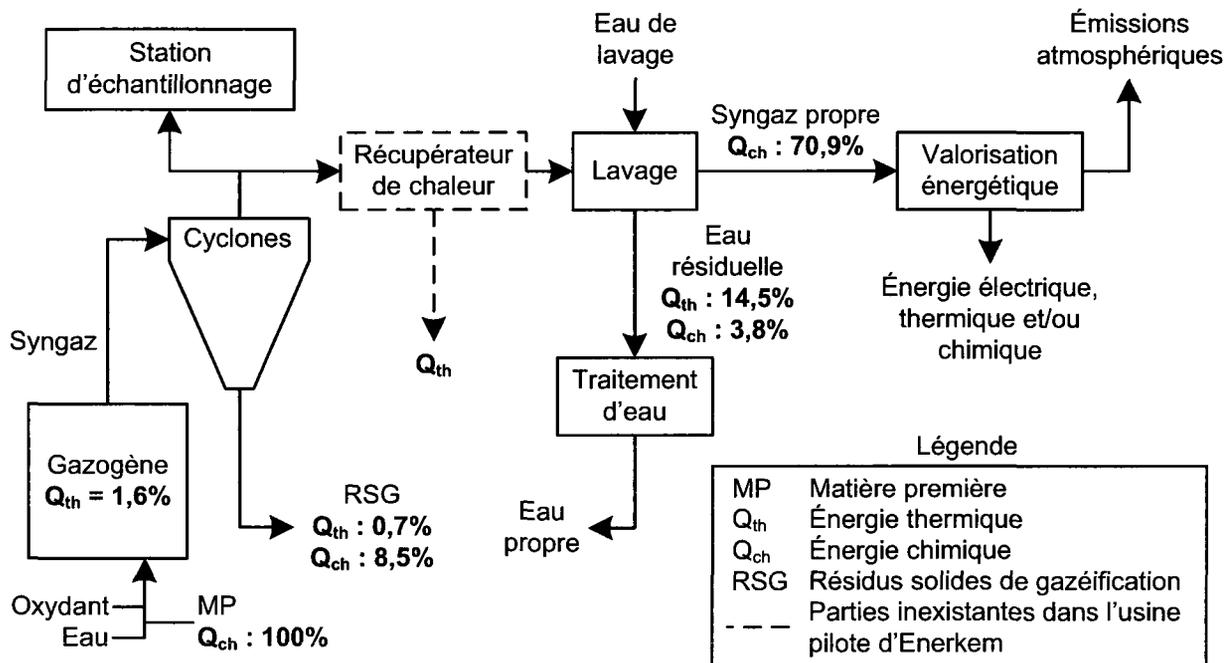


Figure 1.1 – Bilan d'énergie du procédé d'Energkem pour une gazéification à 150 kPa et 780°C.

d'oxygène et de vapeur, et sert à la fluidisation d'un lit d'alumine (Al_2O_3). Le mouvement du lit permet d'uniformiser la distribution spatiale de la matière première dans le gazogène lors de son injection. Le lit sert aussi de masse thermique pour limiter les fluctuations de température. De l'eau est injectée dans le gazogène pour contrôler la température et favoriser la production d'hydrogène dans le syngaz.

La température et la pression de fonctionnement du gazogène se situent respectivement entre 700 et 800°C et entre 150 et 350 kPa, ce qui correspond à des conditions d'opération de basse sévérité. Le syngaz produit par le gazogène traverse deux cyclones en série, qui retirent les plus grosses particules (environ 90% massiques), puis un système de lavage à l'eau, qui enlève les particules plus fines, les gouttelettes d'eau et les goudrons. Le syngaz propre peut alors être utilisé pour produire de l'énergie électrique et/ou thermique ainsi que des carburants comme du méthanol ou de l'éthanol. Les systèmes de valorisation énergétique installés dans l'usine pilote d'Energkem sont une chambre de combustion, un moteur à combustion interne couplé à une génératrice et un réacteur de synthèse du méthanol.

Lors de la gazéification à l'air, le procédé d'Energkem produit 1,7 à 2,4 Nm^3 de syngaz

sec par kg de matière première sèche. Le syngaz ainsi produit a une valeur calorifique qui se situe entre 5,2 et 8,2 MJ/Nm³ (Abatzoglou *et al.*, 1997, 1996; Czernik *et al.*, 1993).

Lors du fonctionnement de l'usine, la composition du syngaz est mesurée à intervalle régulier à l'aide d'un chromatographe gazeux. La composition typique du syngaz produit lors de la gazéification à l'air des RSU est présentée au tableau 1.1. Cette composition correspond à celle du syngaz sec. La proportion volumique d'eau dans le syngaz est de 10 à 30% avant le lavage et de 0,5 à 1,0% après le lavage. Les concentrations des principaux contaminants inorganiques gazeux contenus dans le syngaz avant le lavage sont présentées au tableau 1.2. Les concentrations de goudrons et de particules sont mesurées dans le cadre de ce projet et sont présentées plus loin dans le texte.

Tableau 1.1 – Composition typique du syngaz sec d'Enerkem lors de la gazéification à l'air des résidus solides urbains.

Constituant du syngaz	Formule moléculaire	Proportion dans le syngaz (% vol.)
Azote	N ₂	63,7
Argon	Ar	0,7
Hydrogène	H ₂	4,0
Monoxyde de carbone	CO	7,0
Dioxyde de carbone	CO ₂	14,2
Méthane	CH ₄	3,8
Éthylène	C ₂ H ₄	3,5
Éthane	C ₂ H ₆	1,0
Propylène	C ₃ H ₆	1,8
Propane	C ₃ H ₈	0,3

Une des raisons qui incitent Enerkem à maintenir ses conditions de gazéification à basse sévérité est pour éviter de fondre les cendres produites lors de la gazéification. Les cendres se retrouvent donc sous forme de particules en suspension dans le syngaz et peuvent facilement être retirées à l'aide de cyclones. Le tableau 1.3 présente la distribution de taille des particules à la sortie du gazogène, avant le passage par les cyclones.

Tableau 1.2 – Concentrations des principaux contaminants inorganiques gazeux contenus dans le syngaz sec d’Enerkem avant le lavage, lors de la gazéification à l’air des résidus solides urbains.

Contaminant	Formule moléculaire	Concentration (ppmv)
Ammoniac	NH ₃	1200
Dioxyde de soufre	SO ₂	10
Sulfure de carbone	COS	300
Sulfure d’hydrogène	H ₂ S	20
Acide chlorhydrique	HCl	50
Acide cyanhydrique	HCN	20

Tableau 1.3 – Distribution de taille des particules contenues dans le syngaz d’Enerkem avant les cyclones.

Diamètre des particules (μm)	Proportion massique (%)
< 16	10
16 à 35	15
35 à 83	25
83 à 181	25
181 à 328	15
> 328	10

1.2 Problématique

Les valeurs en gras de la figure 1.1 montrent comment se distribuent les énergies chimique et thermique dans le procédé de gazéification d’Enerkem. La base de comparaison est la quantité totale d’énergie chimique contenue dans la matière première, qui représente 100% de l’énergie qui entre dans le système. Lors de la gazéification, 70,9% de cette énergie se retrouve sous forme chimique dans le syngaz propre. Les 29,1% qui restent sont perdus sous différentes formes, mais peuvent en partie être récupérés. Les résidus solides de gazéification (RSG) recueillis par les cyclones contiennent du carbone non converti, qui correspond à 8,5% de l’énergie de la matière première. L’avantage de cette énergie est qu’elle se trouve sous forme chimique, ce qui facilite son transport vers la valorisation

énergétique dans un autre procédé comme celui des cimenteries. De la même façon, l'eau résiduelle contient des goudrons qui ont une valeur calorifique équivalente à 3,8% de l'énergie de la matière première. Dans les futures usines industrielles d'Enerkem, ces goudrons seront réinjectés dans le gazogène, ce qui permettra de récupérer leur énergie. Les autres pertes énergétiques sont thermiques : 1,6% par les parois du gazogène, 0,7% par les RSG chauds et 14,5% dans l'eau résiduelle.

L'importance des pertes thermiques dans l'eau résiduelle est due au fait que le syngaz arrive dans le système de lavage à des températures entre 650 et 800°C, et en ressort à environ 30°C. Cette chaleur se retrouve dans l'eau de lavage et est difficile à récupérer puisque la température de l'eau est faible, soit environ 80°C. L'objet de ce projet de maîtrise consiste à étudier la possibilité d'ajouter un récupérateur de chaleur avant le système de lavage à l'eau, pour récupérer la chaleur sensible du syngaz alors qu'il est encore à haute température. La figure 1.1 illustre la position prévue pour le récupérateur de chaleur. Celui-ci permettrait de réduire la plus grande perte thermique du procédé de gazéification d'Enerkem et ainsi d'en augmenter l'efficacité énergétique.

Les récupérateurs de chaleur sont des équipements qui ont été largement étudiés pour une multitude d'applications industrielles dans le passé. Ce qui justifie de consacrer le travail d'une maîtrise à cette problématique est le fait que plusieurs contaminants sont formés lors de la gazéification et sont emportés dans le syngaz pour former un mélange complexe de gaz, de liquides et de solides. L'entartrage des surfaces internes du récupérateur de chaleur par les goudrons et les particules solides est potentiellement dommageable pour son fonctionnement. La considération de l'effet de leur concentration et de leur composition est donc nécessaire pour concevoir un système durable et efficace.

Quelques auteurs ont étudié les récupérateurs de chaleur pour la gazéification du charbon (Keintzel et Gawlowski, 2000; Rao *et al.*, 2003) ou de la biomasse (Abd-Elhady *et al.*, 2007; Bittrich et Hebecker, 2004; Van Der Drift et Pels, 2004), mais aucun ne l'a fait pour le cas particulier des RSU. Or, puisque les compositions et concentrations des contaminants varient d'une matière première à l'autre, il est nécessaire d'évaluer les problèmes d'entartrage spécifiques aux RSU.

1.3 Objectifs

L'objectif général de ce projet de maîtrise est le suivant :

Concevoir un récupérateur de chaleur pour la gazéification des résidus solides urbains par le procédé d'Enerkem pour en augmenter l'efficacité énergétique.

Les objectifs spécifiques y étant associés sont les suivants :

- Caractériser les goudrons et les particules présents dans le syngaz pour évaluer leur rôle dans les mécanismes d'entartrage du récupérateur de chaleur;
- Identifier les conditions d'opération du récupérateur de chaleur permettant de minimiser les problèmes associés à son entartrage;
- Dimensionner un récupérateur de chaleur adapté à l'usine pilote de gazéification d'Enerkem.

Chapitre 2

État des connaissances

Ce chapitre présente une revue de la littérature pour les trois principaux sujets pertinents à ce projet de maîtrise, soit les contaminants dans la gazéification de la biomasse, les méthodes d'échantillonnage de ces contaminants, puis la récupération de chaleur proprement dite.

2.1 Contaminants dans la gazéification de la biomasse

Il existe une grande variété de contaminants provenant de la gazéification de la biomasse. Ils sont généralement classifiés en deux catégories : les contaminants organiques, aussi nommés goudrons, et les contaminants inorganiques, qui se présentent sous forme de particules et de gaz. Cette section présente la définition, la classification, les conditions de formation et les mesures secondaires d'enlèvement des goudrons. Une section est également consacrée aux contaminants inorganiques.

2.1.1 Définition de goudrons

Il n'y a actuellement pas de consensus scientifique sur la définition exacte du terme « goudrons ». Dans le contexte de la gazéification, ce terme désignait à l'origine les composés organiques du syngaz présentant un risque de condensation pour les conditions d'opération de différentes parties du procédé, comme des chaudières, des conduites ou des moteurs à combustion interne (Milne *et al.*, 1998). Le manque de précision d'une telle définition a permis à plusieurs auteurs de développer leurs propres méthodes de mesure, comportant plusieurs différences en ce qui a trait aux températures de captage, au nombre de réservoirs d'échantillonnage, à la nature des solvants ou des sorbants utilisés ainsi qu'aux conditions subséquentes de séparation. Par conséquent, la composition des goudrons recueillis est variable d'un auteur à l'autre et il est difficile d'en dégager une définition universelle.

Malgré cette variété de méthodes d'échantillonnage, plusieurs auteurs utilisent la masse molaire comme critère de définition des goudrons. Le benzène (78,11 g/mol) est souvent utilisé comme limite inférieure. Certains auteurs l'incluent dans les goudrons (Dayton, 2002; Hasler *et al.*, 1997; Ståhlberg *et al.*, 1998) tandis que d'autres ne considèrent que les composés organiques plus lourds que le benzène (Abatzoglou *et al.*, 2000; Bergman *et al.*, 2002; Knoef et Koele, 2000; Maniatisa et Beenackers, 2000; Moersch *et al.*, 2000; Paasen *et al.*, 2005; Paasen et Kiel, 2004a; Paasen *et al.*, 2002; Simell *et al.*, 2000; Technical Committee CEN/TC BT/TF 143, 2004).

Dans le cadre de ce travail, les goudrons les plus importants à considérer sont ceux étant susceptibles de provoquer une diminution des performances du récupérateur de chaleur. Puisque les problèmes d'entartrage liés aux goudrons s'aggravent lorsque leur température de condensation augmente, la présence de benzène dans le syngaz n'est pas considérée comme nuisible. La définition du terme goudron sera donc celle proposée par le Technical Committee CEN/TC BT/TF 143 (2004) :

Terme générique désignant tous les composés organiques présents dans le syngaz issu de la gazéification, excluant les hydrocarbures gazeux (C1 à C6).

2.1.2 Classification des goudrons

À l'instar des incertitudes liées à leur définition, il existe également plusieurs façons de classer les goudrons. Selon les auteurs, ils sont subdivisés en deux à neuf catégories différentes. L'approche la plus simple consiste à les séparer en deux catégories : les goudrons légers (< 202 g/mol) et les goudrons lourds (> 200 g/mol). Le tableau 2.1 présente quelques exemples selon cette classification. Un deuxième critère est parfois ajouté pour distinguer les goudrons lourds : avoir une température d'ébullition plus grande que 350°C (Oesch *et al.*, 1996; Simell *et al.*, 2000) ou 400°C (Sousa et Stucki, 1997).

Dans certains travaux, les goudrons lourds correspondent à la fraction qui se condense lors de l'échantillonnage du syngaz à pression atmosphérique et 150°C (Kurkela, 1996; Oesch *et al.*, 1996) ou 105°C (Xu *et al.*, 2005). Cette définition est plus approximative puisque le point de rosée des goudrons change en fonction de leur composition et de leur concentration dans le syngaz.

Tableau 2.1 – Classification des goudrons en deux catégories selon leur masse molaire¹.

Catégorie	Caractéristique	Exemple
Léger	Masse molaire entre 79 et 202 g/mol.	Toluène, naphthalène, fluorène, anthracène
Lourd	Masse molaire de plus de 200 g/mol.	Pyrène, triphénylène, coronène

¹ Selon Brage *et al.* (2000); Kurkela (1996); Oesch *et al.* (1996); Simell *et al.* (2000); Sousa et Stucki (1997); Ståhlberg *et al.* (1998)

Tableau 2.2 – Classification des goudrons en quatre catégories selon leurs conditions de formation¹.

Catégorie	Caractéristique	Exemple
Primaire	Produits de la pyrolyse de la biomasse. Constitués de composés oxygénés.	Lévoglucosane, hydroxyacétaldéhyde, furanne, furfural
Secondaire	Produits de la conversion des goudrons primaires. Principalement constitués d'oléfines et de composés phénoliques.	Éthylène, propylène, phénol, crésol
Tertiaire alkyle	Produits de la conversion des goudrons primaires et secondaires. Principalement constitués d'alkyles aromatiques.	Toluène, xylène, éthyl-naphthalène, méthylpyrène
Tertiaire condensable	Produits de la conversion des goudrons primaires et secondaires. Constitués d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).	Naphtalène, anthracène, acénaphthylène, pyrène

¹ Selon Evans et Milne (1987a,b, 1996); Klein (2002); Milne *et al.* (1998); Paasen et Kiel (2004a); Sousa (2001)

Evans et Milne (1996) proposent de classifier les goudrons selon leurs conditions de formation. Les quatre catégories qu'ils définissent sont présentées au tableau 2.2, alors que la figure 2.1 montre leur distribution en fonction de la température. Les goudrons primaires sont des produits de la pyrolyse. Lorsque la température augmente, ils se décomposent en hydrocarbures légers ainsi qu'en goudrons secondaires et tertiaires (Klein, 2002). Si la

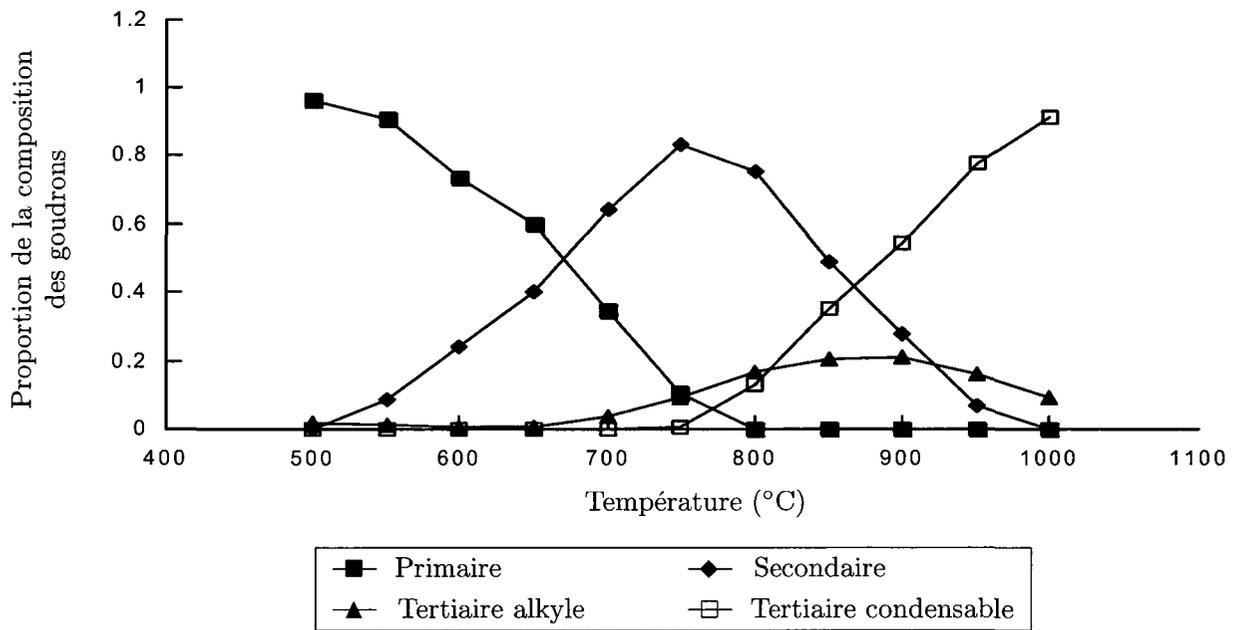


Figure 2.1 – Distribution de quatre catégories de goudrons en fonction de la température, pour un temps de résidence de 300 ms. Tiré de Evans et Milne (1996).

température est à nouveau augmentée, les goudrons secondaires se décomposent à leur tour en goudrons tertiaires (Evans et Milne, 1987a). Les goudrons tertiaires condensables sont les plus stables et les plus difficiles à détruire parmi les quatre catégories. Comme l'illustre bien la figure 2.1, pour des conditions de gazéification uniformes, les goudrons primaires et tertiaires sont mutuellement exclusifs (Evans et Milne, 1987b; Paasen et Kiel, 2004a).

Il existe aussi plusieurs façons de classer les goudrons selon leurs propriétés physiques. Le tableau 2.3 en présente une qui utilise principalement les températures de condensation comme critère de classification. Selon cette approche, les catégories 2 et 3 ne présentent pas de danger important de condensation dans des systèmes de gazéification, contrairement aux catégories 4 et 5 (Paasen et Kiel, 2004b). La catégorie 1 est constituée des goudrons les plus lourds, indétectables par chromatographie et qui peuvent se condenser à haute température même en très faible concentration. Une variante de cette classification est utilisée par Hasler *et al.* (1997) et Salzmann *et al.* (1996) qui définissent cinq catégories de goudrons légèrement différentes : lourds, HAP, légers, phénoliques et oxygénés. Hasler et Nussbaumer (2000) et Knight (2000) se servent également des propriétés physiques pour établir quatre catégories de goudrons : lourds, HAP, phénoliques et solubles dans l'eau.

Tableau 2.3 – Classification des goudrons en cinq catégories selon leurs propriétés physiques¹.

Catégorie	Caractéristique	Exemple
1	Indétectables par chromatographie gazeuse. Constitués des goudrons les plus lourds (plus lourd que le coronène) qui condensent à haute température même en très faible concentration.	Ovalène, di-benzo[bc,ef]coronène
2	Composés hétérocycliques. Possèdent généralement une bonne solubilité dans l'eau.	Pyridine, quinoléine
3	Composés aromatiques à un cycle. Ne causent pas de problèmes particuliers de condensation ou de solubilisation dans l'eau.	Toluène, xylène, éthylbenzène
4	Hydrocarbures aromatiques polycycliques légers (2 ou 3 cycles). Condensent à des températures intermédiaires lorsqu'ils sont en concentration assez élevée.	Naphtalène, indène, biphényle, anthracène
5	Hydrocarbures aromatiques polycycliques lourds (4 cycles ou plus). Condensent à des températures assez élevées même en faible concentration.	Pyrène, fluoranthène, chrysène

¹ Selon Bergman *et al.* (2002); Boerrigter (2002); Paasen et Kiel (2004a,b)

Enfin, le tableau 2.4 présente la classification proposée par Sousa *et al.* (2000), qui compte neuf catégories de goudrons, surtout définies en fonction de leur nombre de cycles.

2.1.3 Conditions de formation des goudrons

Plusieurs paramètres influencent la concentration et la composition des goudrons lors de la gazéification de la biomasse. Les différences de définition et de méthode d'échantillonnage selon les auteurs rendent leurs résultats difficilement comparables entre eux, mais de grandes tendances peuvent tout de même être dégagées.

Telle qu'illustrée précédemment à la figure 2.1, la température de gazéification est un paramètre très important pour la concentration et la composition des goudrons. En géné-

Tableau 2.4 – Classification des goudrons en neuf catégories selon leur nombre de cycles¹.

Catégorie	Exemple
Benzène	Benzène
1 cycle	Toluène, éthylbenzène, xylène, styrène
Naphtalène	Naphtalène
2 cycles	Indène, méthylnaphtalène, biphényle
3 cycles	Acénaphtylène, fluorène, phénanthrène, anthracène
4 et 5 cycles	Fluoranthène, pyrène, chrysène, benz[a]anthracène
Phénol	Phénol
Crésols	o-crésol, m-crésol, p-crésol
Hétérocycliques aromatiques oxygénés	Benzofurane, dibenzofurane

¹ Selon Sousa (2001); Sousa *et al.* (2000)

ral, une augmentation de la température tend à faire diminuer la concentration totale de goudrons dans le syngaz, mais fait aussi en sorte que les goudrons restants deviennent plus lourds. En effet, une élévation de la température de 700°C à 950°C diminue graduellement les concentrations de goudrons oxygénés et de goudrons avec des groupes substituants comme les alkyles ou les hétérocycliques, mais elle provoque aussi une augmentation des concentrations de goudrons aromatiques polycycliques (3 et 4 cycles) et de goudrons sans groupe substituant comme le benzène, le naphtalène ou le phénanthrène (Devi *et al.*, 2003; Evans et Milne, 1996; Kinoshita *et al.*, 1994; Paasen et Kiel, 2004a,b; Padban *et al.*, 2000). La conséquence de cette modification de composition est que, même en plus faible concentration, les goudrons issus d'une gazéification à plus haute température ont souvent un point de rosée plus élevé et peuvent être plus dommageables (Paasen et Kiel, 2004a,b).

Comme pour la température, une augmentation du taux d'oxygène entraîne une diminution de la concentration totale des goudrons, mais une augmentation de leur masse molaire. En augmentant le taux d'oxygène de 0,22 à 0,32, les goudrons oxygénés ainsi que les goudrons à 1 cycle (sauf le benzène) et à 2 cycles (sauf le naphtalène) tendent à diminuer en concentration alors que les goudrons à 3 et 4 cycles ainsi que les goudrons sans groupe substituant comme le benzène et le naphtalène augmentent en concentration (Devi

et al., 2003; Kinoshita *et al.*, 1994; Narváez *et al.*, 1996; Padban *et al.*, 2000). Toutefois, il existe des limites pratiques à l'augmentation du taux d'oxygène puisqu'elle convertit non seulement les goudrons légers, mais aussi les combustibles du syngaz comme l'hydrogène et le monoxyde de carbone, ce qui a pour effet de diminuer sa valeur calorifique.

L'augmentation de la pression correspond elle aussi à une diminution de la concentration totale des goudrons, mais à une augmentation de leur masse molaire (Knight, 2000).

L'effet du temps de résidence sur les goudrons n'est pas décrit de la même façon par tous les auteurs. Selon Kinoshita *et al.* (1994), il n'influence pas beaucoup la concentration des goudrons, mais a un impact sur leur composition. Par contre, Paasen et Kiel (2004a) décrivent l'effet du temps de résidence comme étant semblable à celui de la température : une augmentation du temps de résidence diminue la concentration totale de goudrons, mais accroît leur masse molaire, ce qui a pour effet d'augmenter le point de rosée du mélange. Ils notent toutefois une stabilisation pour un temps de résidence supérieur à 3 s.

Lors de la gazéification, la vapeur peut servir d'agent oxydant pour remplacer partiellement ou totalement l'oxygène. Plusieurs auteurs notent une diminution marquée des concentrations en goudrons lors de l'augmentation du ratio vapeur/biomasse (Aznar *et al.*, 1997; Bangala *et al.*, 1997; Gil *et al.*, 1997; Herguido *et al.*, 1992; Knight, 2000). Cette diminution est aussi observée lors de l'augmentation du taux d'humidité dans la matière première (Paasen et Kiel, 2004a). Contrairement aux tendances associées à plusieurs autres paramètres, l'augmentation de la quantité de vapeur comme agent oxydant entraîne une diminution de la concentration de toutes les catégories de goudrons, y compris les goudrons lourds.

La nature de la biomasse utilisée pour la gazéification n'a seulement qu'une influence secondaire sur la concentration (Herguido *et al.*, 1992) et la composition (Milne *et al.*, 1998) des goudrons.

Finalement, la nature du lit a un grand impact sur la conversion des goudrons. Selon Namioka *et al.* (2003), la porosité du lit aide à réduire les concentrations de goudrons en les absorbant à la surface des particules, ce qui augmente leur temps de résidence dans le gazogène. Cet effet est très marqué à 600°C, mais l'est moins à 800°C. L'ajout d'une grande variété de catalyseur dans le lit a aussi été étudié par différents auteurs. La présence

de dolomie calcinée (Corella *et al.*, 1988; Gil *et al.*, 1999; Narváez *et al.*, 1996; Olivares *et al.*, 1997), d'olivine (Rapagnà *et al.*, 2000) de catalyseurs à base de nickel (Bangala *et al.*, 1997; Simell *et al.*, 1996) ou de carbonate de potassium (Douglas et Baker, 1986) ont tous un effet de réduction de la concentration de goudrons dans le syngaz.

Chacun des types de gazogène présentés à la section 1.1.2 possède des conditions d'opération qui lui sont propres. Indirectement, ce paramètre influence donc la concentration de goudrons dans le syngaz puisqu'il implique une combinaison de conditions d'opération donnée. Après une importante revue de littérature, Milne *et al.* (1998) ont trouvé des valeurs moyennes pour les trois principaux types de gazogènes. Les gazogènes à tirage ascendant sont ceux ayant les plus grandes charges de goudrons avec une moyenne de 50 g/Nm³. Viennent ensuite les gazogènes à lit fluidisé, avec une moyenne de 10 g/Nm³, et finalement les gazogènes à tirage descendant, avec une moyenne de 1 g/Nm³. Ces valeurs varient grandement en fonction des autres paramètres de gazéification, mais elles représentent bien la tendance générale, qui est confirmée par Ståhlberg *et al.* (1998).

La modification des paramètres de gazéification n'influence pas seulement la concentration et la composition des goudrons, mais aussi celles des autres constituants du syngaz comme l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthane, les oléfines, l'ammoniac ainsi que les autres contaminants gazeux et solides. De plus, il existe plusieurs interactions de plus ou moins grande importance entre ces paramètres. L'ajustement des conditions de gazéification est donc complexe et ne permet pas toujours d'atteindre les cibles fixées concernant les charges de goudrons. C'est pourquoi des systèmes d'enlèvement des goudrons en aval du gazogène sont souvent nécessaires.

2.1.4 Mesures secondaires d'enlèvement des goudrons

Les mesures primaires d'enlèvement des goudrons passent par l'ajustement des paramètres présentés à la section précédente. Elles prennent place à la source même de la production des goudrons : dans le gazogène. Lorsque ces mesures ne sont pas suffisantes, il est possible d'utiliser des mesures secondaires pour le contrôle de la concentration des goudrons. Cette deuxième catégorie de mesures se situe en aval du gazogène. Quelques auteurs effectuent un survol des différentes mesures secondaires d'enlèvement des goudrons applicables à la gazéification de la biomasse (Dayton, 2002; Hasler *et al.*, 1997, 1998; Hasler et Nussbaumer, 2000). Leurs résultats sont résumés ici et appuyés par quelques références supplémentaires.

Tout d'abord, le reformage permet de convertir les goudrons en composés organiques plus légers. L'avantage de cette approche est qu'elle permet de récupérer l'énergie chimique contenue dans les goudrons pour la transférer au syngaz. Le reformage thermique est réalisé en augmentant la température du syngaz à plus de 1100°C par l'ajout d'un agent oxydant. Dans le cas du reformage catalytique, le syngaz passe généralement à travers un lit fixe de catalyseur à base nickel ou de dolomie calcinée, maintenu à haute température, et dans lequel de la vapeur ou de l'air est injecté (Bangala *et al.*, 1997; Corella *et al.*, 1999; Lammers *et al.*, 1996). Le carbone non converti contenu dans le syngaz peut aussi servir de catalyseur si son temps de résidence et son contact avec les goudrons sont augmentés en les forçant à passer par un filtre à lit fixe qui capte le carbone (Van Der Drift *et al.*, 2005).

La filtration est une autre approche permettant de réduire les concentrations de contaminants dans le syngaz. Elle est surtout utilisée pour l'enlèvement des particules, mais elle peut aussi servir à l'enlèvement des goudrons. Le désavantage de cette méthode est que l'agent filtrant doit être régénéré périodiquement. Les filtres en céramique sont utilisés à chaud, tandis que les lits de sable, de sciure de bois ou de charbon activé sont plus souvent utilisés après que le syngaz ait été refroidi. Les filtres en tissus à base de téflon ou de matière céramique sont aussi utilisés pour la filtration.

Différents équipements de lavage à l'eau comme des tours de lavage ou des venturis peuvent servir à l'enlèvement des goudrons. Le syngaz est refroidi en traversant une série de jets d'eau, ce qui condense les goudrons qu'il contient. L'eau recueillie est ensuite traitée pour en retirer les goudrons. Cette méthode est réalisée à basse température pour éviter

que l'eau ne s'évapore.

Le *Energy research Centre of the Netherlands* a développé une technique de lavage du syngaz nommée «OLGA», qui utilise de l'huile plutôt que de l'eau. L'huile sert à condenser les goudrons, mais agit aussi comme solvant, ce qui augmente jusqu'à environ 99% l'efficacité d'enlèvement des goudrons (Bergman *et al.*, 2002; Boerrigter *et al.*, 2005a,b).

Ces mesures secondaires d'enlèvement des goudrons peuvent être utilisées seules, ou en combinaison les unes avec les autres.

2.1.5 Contaminants inorganiques

Contrairement aux goudrons, la concentration des contaminants inorganiques dans le syngaz est fortement dépendante de la composition de la matière première (Turn *et al.*, 1998). La description des paramètres influençant leur formation est complexe et dépasse le cadre de ce projet. Mentionnons toutefois que les contaminants inorganiques dans la gazéification de la biomasse se retrouvent surtout sous forme de gaz et de particules solides (cendres). Les principaux inorganiques gazeux sont issus du chlore, du soufre et de l'azote contenus dans la matière première. Ces éléments forment des contaminants comme le sulfure d'hydrogène (H_2S), l'acide chlorhydrique (HCl), l'ammoniaque (NH_3), le dioxyde de soufre (SO_2) et l'acide cyanhydrique (HCN) (Bangala *et al.*, 1997; Belgiorno *et al.*, 2003; Dayton *et al.*, 1999). Ils causent principalement des problèmes de corrosion à haute température et d'émission à l'atmosphère (John *et al.*, 1993).

De leur côté, les inorganiques contenus dans les cendres se retrouvent typiquement sous forme de phosphates, de carbonates, de sulfates, de sulfites, de chlorures, de silicates et d'oxydes (Zevenhoven, 2000). Les plus importants problèmes qu'ils causent proviennent de ceux ayant de faibles points de fusion. Les inorganiques à base de métaux alcalins comme le potassium (K) et le sodium (Na) sont les plus susceptibles de causer des dommages (Dayton *et al.*, 1995; Hasler *et al.*, 1997; Salo et Mojtahedi, 1998; Turn *et al.*, 1998). Certains sels peuvent fondre à des températures aussi basses que $550^\circ C$ et causer des agglomérations dans le lit fluidisé ou se solidifier lorsqu'ils entrent en contact avec des surfaces plus froides comme celle d'un récupérateur de chaleur (Belgiorno *et al.*, 2003; Klein, 2002; Zevenhoven, 2000; Zevenhoven et Kilpinen, 2002). L'entartrage et la corrosion des surfaces sont ainsi accélérés. La température de fusion des sels formés varie selon la nature de la matière première, mais pour la majorité des types de biomasse, des tempé-

ratures supérieures à 850°C entraînent la fonte de certains inorganiques (Blander, 1997, 1999; Zevenhoven, 2000).

2.2 Méthodes d'échantillonnage des goudrons et des particules

Il existe plusieurs méthodes pour échantillonner les goudrons et les particules issus de la gazéification de la biomasse. La plupart d'entre elles utilisent les mêmes principes d'échantillonnage et se différencient surtout par leurs conditions d'opération. Celles-ci sont donc présentées dans la section sur la méthode usuelle. Ensuite, une deuxième section est dédiée à certaines méthodes moins répandues qui utilisent des principes d'échantillonnage complètement différents. Finalement, une section est consacrée à une méthode d'échantillonnage qui est récemment devenue un standard.

2.2.1 Méthode d'échantillonnage usuelle

La figure 2.2 présente les éléments importants de la méthode d'échantillonnage usuelle. Généralement, l'échantillonnage des goudrons et des particules se fait simultanément. La première étape est constituée d'une buse, installée dans l'écoulement principal du procédé, qui prélève une partie du syngaz pour l'envoyer vers les étapes de traitement subséquentes. Il est recommandé que la fraction de syngaz échantillonné soit faible ($< 1\%$) pour éviter de perturber le système de gazéification (Abatzoglou *et al.*, 2000). De plus, si la température au point d'échantillonnage est plus élevée que 350°C et que les particules n'ont pas besoin d'être recueillies, il n'est pas nécessaire d'échantillonner de façon isocinétique. Par contre, pour l'échantillonnage des particules, ou des goudrons à des températures plus faibles que 350°C , la buse doit être isocinétique puisque les goudrons peuvent former des gouttelettes et cesser de se comporter comme des gaz (Good *et al.*, 2005).

Pour la majorité des auteurs, l'étape suivante consiste à utiliser un filtre à particules pour retirer les solides du syngaz. Le filtre à particules ainsi que toute la tuyauterie le séparant de la buse sont généralement chauffés par un four, des bandes chauffantes électriques ou un gaz chaud. Cette façon de faire évite la condensation des goudrons et de l'humidité et minimise l'adsorption des goudrons à la surface des particules (Abatzoglou *et al.*, 2000; Good *et al.*, 2005). La température du filtre peut varier de 110°C (Knoef, 2000) à 700°C (Oesch *et al.*, 1996), mais se situe plus fréquemment entre 150°C (Abatzoglou *et al.*, 2000) et 450°C (Xu *et al.*, 2005). Elle dépasse rarement la température du syngaz au point d'échantillonnage. Un filtre trop chaud ($> 700^{\circ}\text{C}$) n'est pas souhaitable puisqu'il pourrait entraîner la décomposition des goudrons lourds en plus petites molécules (Oesch

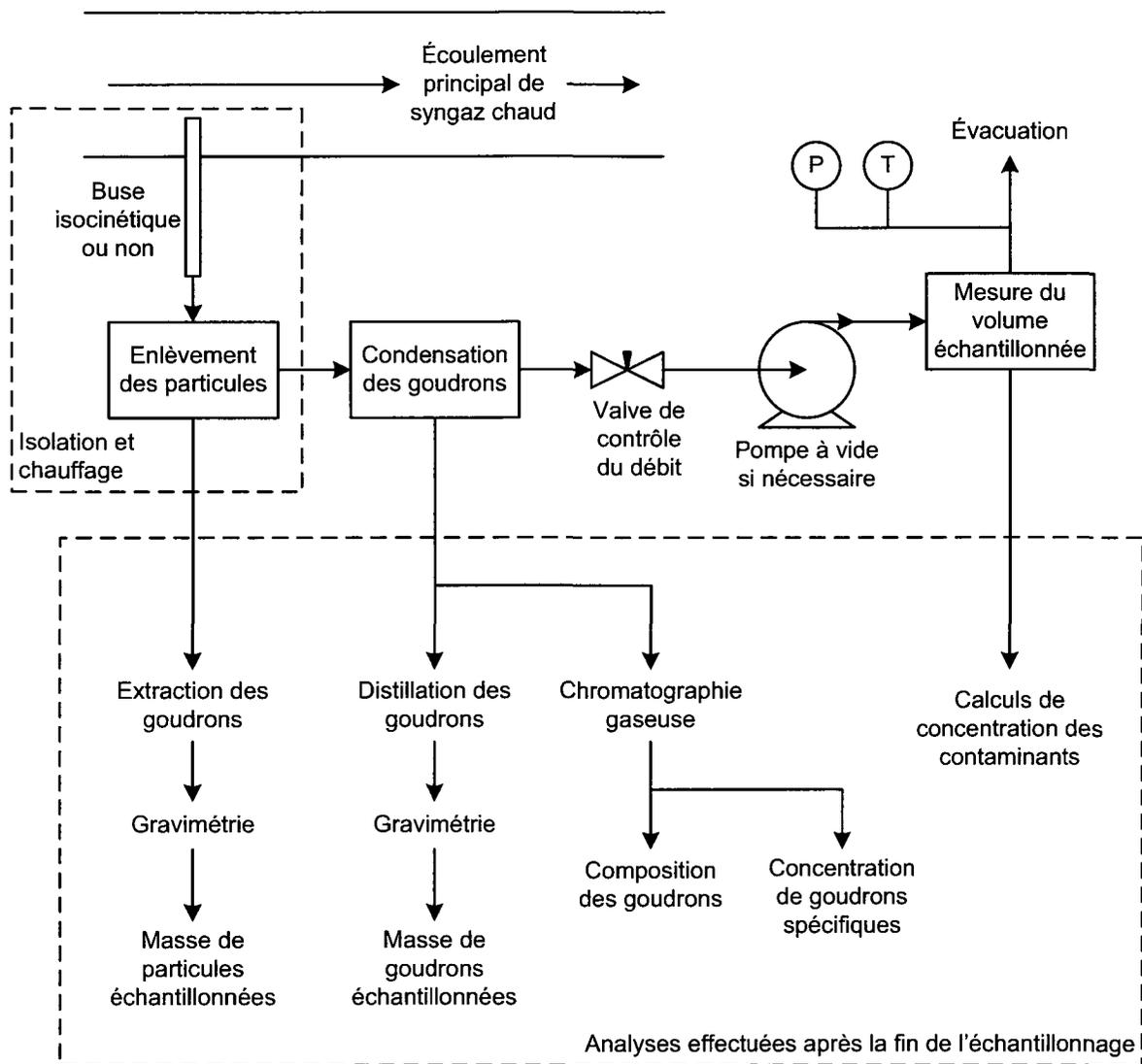


Figure 2.2 – Principaux éléments des méthodes d'échantillonnages les plus fréquemment utilisées pour les goudrons et les particules.

et al., 1996). Les matériaux de fabrication du filtre varient en fonction de l'application; ils peuvent être faits de céramique, de métal fritté, de fibre de verre, de fibre de quartz ou de fibre cellulosique. Lorsque la concentration de particules dans le syngaz doit être déterminée, une cartouche de filtre de type *thimble* est souvent utilisée puisqu'elle peut facilement être pesée avant et après l'échantillonnage (Abatzoglou *et al.*, 2000; Good *et al.*, 2005; Knoef, 2000). De plus, ce type de filtre facilite l'utilisation d'un Soxhlet pour l'extraction des goudrons adsorbés par les particules. Si l'échantillonnage des particules n'est pas nécessaire, le filtre sert uniquement à éviter que les particules ne se retrouvent en aval dans le train d'échantillonnage. Dans ce cas, d'autres types de filtre peuvent être

utilisés. Certains auteurs utilisent un filtre en céramique directement au point d'échantillonnage de la buse (Oesch *et al.*, 1996; Paasen *et al.*, 2002). Esplin *et al.* (1985) utilisent plutôt un cyclone miniature pour éliminer les plus grosses particules, suivi d'un filtre pour les plus fines.

Après la filtration des particules, le syngaz échantillonné est refroidi pour que les goudrons qu'il contient se condensent. Une méthode simple consiste à utiliser un échangeur de chaleur refroidi à l'eau (Hasler et Nussbaumer, 2000; Knight, 2000; Knoef, 2000; Padban *et al.*, 2000). Une autre approche fait plutôt barboter le syngaz dans une série de bouteilles contenant un solvant capable de dissoudre les goudrons. Le nombre de bouteilles varie d'une (Ståhlberg *et al.*, 1998) à six (Good *et al.*, 2005) et les solvants les plus courants sont le dichlorométhane (Simell *et al.*, 2000), l'isopropanol (Paasen *et al.*, 2002), l'anisole (Hasler et Nussbaumer, 2000), le méthanol (Kinoshita *et al.*, 1994) et l'acétone. Ces bouteilles sont refroidies en étant immergées dans un liquide dont on contrôle la température. Il existe une grande variété de température de refroidissement entre -79°C (Simell *et al.*, 2000) et 20°C (Paasen *et al.*, 2002), selon les auteurs. Pour capter les goudrons tout en évitant que l'humidité du syngaz ne se condense, Xu *et al.* (2005) font passer le syngaz dans un tube immergé dans de l'eau bouillante dont ils contrôlent la pression pour que la température demeure à 105°C .

Lorsque la pression du système est insuffisante pour contrer les pertes de charge de la station d'échantillonnage, une pompe à vide est utilisée pour assurer qu'un débit suffisant de syngaz est échantillonné (Abatzoglou *et al.*, 2000; Good *et al.*, 2005; Knoef, 2000; Simell *et al.*, 2000; Ståhlberg *et al.*, 1998; Xu *et al.*, 2000, 2005). Pour protéger ses composantes internes, cette pompe est toujours installée après l'enlèvement des goudrons. Une valve de contrôle du débit, manuelle ou automatique, est également présente. Elle n'est pas toujours placée au même endroit dans la station d'échantillonnage, suivant la résistance à la pression des autres composantes.

La dernière étape de la station est la mesure du volume de syngaz échantillonné à l'aide d'un compteur à gaz. C'est à partir de ce volume total qu'il est possible de calculer les concentrations de goudrons et de particules recueillies. Le compteur à gaz est équipé de mesures de pression et de température pour pouvoir corriger le volume aux conditions normales. Les débits d'échantillonnage se situent entre 0,1 et $0,7 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pendant une à cinq heures, selon les auteurs.

Une fois l'échantillonnage terminé, l'extraction des goudrons adsorbés par les particules doit se faire pendant que les particules sont encore chaudes pour éviter la polymérisation des goudrons (Abatzoglou *et al.*, 2000; Knoef, 2000; Paasen *et al.*, 2002). L'extraction se fait généralement à l'aide d'un Soxhlet et d'un des solvants mentionnés précédemment. Les goudrons provenant de l'extraction, de l'échantillonnage ainsi que du nettoyage interne des composantes de la station doivent être conservés à la noirceur et à une température inférieure à 5°C jusqu'à leur analyse (Good *et al.*, 2005; Knoef et Koele, 2000; Oesch *et al.*, 1996; Simell *et al.*, 2000; Ståhlberg *et al.*, 1998). Il est recommandé de faire ces analyses dans le mois suivant l'échantillonnage pour minimiser les réactions de polymérisation et d'oxydation (Paasen *et al.*, 2002).

Si la concentration des particules doit être déterminée, celles-ci sont séchées et pesées après l'extraction des goudrons. De la même manière, il est possible d'obtenir une mesure gravimétrique de la concentration des goudrons en effectuant une distillation. Plusieurs températures et pressions de distillation sont utilisées en fonction de la nature du solvant et des goudrons à séparer. La plupart des auteurs utilisent aussi la chromatographie gazeuse pour faire l'identification et la quantification de certains goudrons spécifiques. Le détecteur à ionisation de flamme (GC-FID) et le spectromètre de masse (GC-MS) sont les plus utilisés.

2.2.2 Méthodes d'échantillonnage alternatives

La majorité des méthodes d'échantillonnage des goudrons et des particules dans la gazéification de la biomasse s'inspirent de celle présentée à la figure 2.2. Toutefois, certains auteurs ont des approches complètement différentes. Brage *et al.* (1997) utilisent l'adsorption en phase solide (SPA¹) pour échantillonner les goudrons ayant une masse molaire comprise entre le benzène et le coronène. Le syngaz est aspiré manuellement dans un tube contenant une amine à base de silice (NH₂) qui adsorbe les goudrons. Les goudrons aromatiques et phénoliques sont ensuite désorbés sélectivement par élution et envoyés vers un GC-FID pour l'identification des composés. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite que de très faibles quantités de goudrons. Elle permet donc entre un et trois échantillonnages par minute, ce qui est beaucoup plus rapide qu'avec l'utilisation de bouteilles contenant du solvant. Après la publication des résultats de la méthode SPA, elle a été utilisée par d'autres auteurs (Abatzoglou *et al.*, 2000; Jong *et al.*, 2003; Moersch *et al.*,

1. De l'anglais *Solid-Phase Adsorption*

2000; Neeft, 2005; Paasen *et al.*, 2005; Padban *et al.*, 2000). Toutefois, selon Padban *et al.* (2000), elle n'est pas efficace pour l'échantillonnage des HAP lourds. D'autres types de sorbants solides comme la cellulose, la fibre de verre, le charbon activé ou le gel de silice ont également été utilisés dans d'autres méthodes (Milne *et al.*, 1998).

Moersch *et al.* (2000) proposent une méthode de quantification des goudrons en ligne, et de façon presque continue. Deux petits échantillons de syngaz sont prélevés automatiquement et isolés dans leur tube respectif. Les deux sont ensuite envoyés successivement vers un FID pour la détermination du total de leurs hydrocarbures. Le premier est envoyé tel quel, sans traitement supplémentaire, alors que le deuxième est d'abord nettoyé de ses goudrons en les condensant dans un filtre. La différence entre les deux lectures correspond au total des hydrocarbures condensables (les goudrons) qui ont été captés par le filtre. L'avantage de cette méthode est qu'elle est rapide et peut facilement être automatisée. Par contre, elle ne fournit de l'information que sur la concentration des goudrons et pas sur leur composition. Cette méthode a été réutilisée par Jong *et al.* (2003).

Paasen *et al.* (2005) ont modifié un appareil existant, servant à la mesure du point de rosée d'hydrocarbures légers, pour qu'il puisse accepter des hydrocarbures plus lourds. Des points de rosée entre 25 et 170°C ont été mesurés avec succès. Lors de la mesure, un échantillon de syngaz est refroidi graduellement dans un réservoir contenant une surface optique sur laquelle est envoyé un faisceau lumineux. La différence entre l'intensité de la lumière d'origine et de la lumière réfléchiée est mesurée. Aussitôt que des goudrons se condensent sur la surface optique, la réflexion du faisceau change. La température dans le réservoir à ce moment correspond au point de rosée du syngaz. Contrairement aux autres méthodes, celle-ci ne fournit de l'information ni sur la concentration, ni sur la composition des goudrons. Par contre, elle permet de déterminer directement et avec précision leur point de rosée, une propriété très intéressante pour la conception de systèmes de gazéification.

2.2.3 Méthode d'échantillonnage standard

Face à ces nombreuses approches pour l'échantillonnage des goudrons et des particules, le groupe de travail sur la gazéification de la biomasse de l'Agence Internationale de l'Énergie (AIE) a développé une méthode dans le but d'en faire un standard. L'élaboration de cette méthode a débuté lors d'une rencontre du groupe à Bruxelles au printemps 1998 et a été acceptée par le Comité Européen de Normalisation (CEN) en juillet 2006. La spécification technique qui en résulte porte le numéro CEN/TS 15439:2006. Les démarches

pour l'acceptation de la méthode par la société américaine pour les essais et les matériaux (ASTM²) sont en cours. Cette méthode ressemble à celle présentée à la figure 2.2 et est expliquée plus en détail au chapitre 3, qui présente la méthodologie.

2.3 Récupérateurs de chaleur

Cette section présente d'abord les géométries les plus courantes pour les récupérateurs de chaleur, suivies des cinq principaux mécanismes d'entartrage. Ensuite viennent des explications sur le rôle de l'érosion dans les récupérateurs de chaleur. Puis, des critères pour minimiser l'entartrage sont présentés, de même que les conditions d'opération typiques de différents auteurs. La dernière section traite de la sélection des matériaux de fabrication adaptés à la gazéification.

Plusieurs aspects de la conception des récupérateurs de chaleur pour la gazéification de la biomasse sont semblables à ceux pour la combustion de la biomasse ou pour la combustion et la gazéification du charbon. Les informations présentées dans cette section utilisent donc un mélange de ces différentes références.

2.3.1 Géométries possibles

Les récupérateurs de chaleur pour l'industrie de la gazéification du charbon (Bakker *et al.*, 1993; Keintzel et Gawlowski, 2000; Rao *et al.*, 2003; Rollins *et al.*, 2002) sont généralement inspirés des systèmes présents dans la combustion (Anthony *et al.*, 1997; Baxter, 1993; Bryers, 1996; Morcos, 1989; Van Beek *et al.*, 2001), c'est-à-dire la production de vapeur en plusieurs étapes distinctes comprenant au moins un surchauffeur, un évaporateur et un économiseur. Ces trois parties sont installées dans cet ordre dans l'écoulement de gaz pour profiter au maximum de la qualité de la chaleur à récupérer. Le gaz le plus chaud, provenant du gazogène ou de la chambre de combustion, croise d'abord le surchauffeur, qui produit de la vapeur surchauffée à partir de vapeur saturée. Le gaz un peu moins chaud est ensuite envoyé vers l'évaporateur qui produit de la vapeur saturée à partir d'eau chaude. Puis, le gaz le plus froid est finalement utilisé pour réchauffer l'eau froide dans l'économiseur. Dans cette configuration, l'eau et la vapeur passent à l'intérieur de tubes perpendiculaires à l'écoulement de gaz. Cette façon de faire a pour objectif de simplifier

2. De l'anglais *American Society for Testing Material*

la fabrication, puisque l'eau et la vapeur sont généralement à plus haute pression (4 à 12,5 MPa) que le gaz qui se trouve près de la pression atmosphérique. Le plus souvent, dans ce type de système, la vapeur est utilisée pour produire de l'électricité à l'aide d'une turbine.

En plus de ces parties convectives, certains récupérateurs de chaleur incluent en premier lieu une section radiative constituée d'une seule paroi qui échange sa chaleur avec de l'eau (Bakker, 1996; Bakker *et al.*, 1984, 1985; Baxter, 1993; Brooker, 1993). L'eau chaude ou la vapeur produite sont respectivement envoyées vers l'évaporateur ou le surchauffeur. Cette partie radiative vise à limiter la température à laquelle le gaz entre dans le surchauffeur, ce qui permet de solidifier certains constituants du gaz qui pourraient se coller aux surfaces de la partie convective (Senior, 1997). Cette solidification évite que des cendres en fusion se « soudent » aux surfaces métalliques, ce qui complexifierait le nettoyage du récupérateur.

Certains procédés de gazéification de la biomasse utilisent la même approche qu'avec le charbon en produisant de la vapeur en plusieurs étapes (Abd-Elhady *et al.*, 2007), tandis que d'autres n'utilisent qu'un seul échangeur de type tubes et calandre pour produire de la vapeur ou chauffer de l'air (Boerrigter *et al.*, 2004; Rao *et al.*, 2003). L'air chaud peut être utilisé comme agent oxydant dans le gazogène ou pour sécher la matière première (Bittrich et Hebecker, 2004; Rollins *et al.*, 2002).

Que ce soit en combustion ou en gazéification, le diamètre des tubes des récupérateurs de chaleur se situe généralement entre 35 et 55 mm, avec un pas de 1 à 2 fois le diamètre des tubes (Rao *et al.*, 2003; Senior, 1997; Van Beek *et al.*, 2000, 2001). Lorsque la température du gaz à l'entrée du récupérateur est plus élevée que 1000°C, le pas peut être augmenté jusqu'à 10 fois le diamètre des tubes pour diminuer l'adhésion des particules en fusion Bryers (1996).

Même si la majorité des récupérateurs pour la gazéification sont conçus pour que le syngaz passe du côté calandre, certains auteurs préfèrent le faire circuler du côté tube pour faciliter le nettoyage et uniformiser l'écoulement (Kilgallon *et al.*, 2004; Rao *et al.*, 2003).

Grasa *et al.* (2004) proposent un tout nouveau type de récupérateur de chaleur applicable à la gazéification du charbon et de la biomasse. Après le gazogène, le syngaz chaud passe par un filtre en lit fluidisé contenant du carbonate de calcium (CaCO_3). Ce dernier

sert à absorber le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'acide chlorhydrique (HCl) produits lors de la gazéification, et à emmagasiner une partie de la chaleur du syngaz. Dans ses meilleures conditions d'opération, le filtre permet de faire passer la concentration de H_2S de 400 à 100 ppmv et la concentration de HCl de 50 à moins de 2 ppmv. Le lit de $CaCO_3$ est échangé en continu avec un réservoir adjacent ou il est régénéré par une fluidisation à l'air. Des tubes contenant de l'eau se trouvent à l'intérieur de ce réservoir et servent à produire de la vapeur. L'énergie récupérée ne vient pas seulement de la chaleur du syngaz, mais également de la réaction de régénération qui est fortement exothermique. Après le filtre, le syngaz passe par un récupérateur conventionnel de type tubes et calandre ou les métaux résistent bien à la corrosion puisque les concentrations en H_2S et HCl sont suffisamment faibles.

2.3.2 Entartrage par condensation des goudrons

Les gaz issus de la combustion ne contiennent pratiquement pas d'hydrocarbures, ce qui permet d'éviter ce type d'entartrage. Par contre, les goudrons produits par la gazéification peuvent se condenser sur les surfaces des récupérateurs de chaleur et causer d'importants problèmes d'entartrage (Paasen et Kiel, 2004a; Van Der Drift et Pels, 2004). La meilleure façon d'éviter ces problèmes est de faire en sorte qu'en tous points du récupérateur, le syngaz soit plus chaud que son point de rosée. La valeur de ce point de rosée est à la fois fonction de la concentration et de la composition des goudrons. Elle n'est donc pas nécessairement la même d'un système à l'autre. En effet, comme expliqué précédemment, la température, la pression, le taux d'oxygène, le temps de résidence, la nature de l'agent oxydant et la nature du lit sont tous des paramètres qui influencent la formation des goudrons.

Notons que plusieurs auteurs insistent sur l'importance d'utiliser le point de rosée des goudrons comme critère de conception, et non pas leur concentration (Bergman *et al.*, 2002; Boerrigter, 2002; Boerrigter *et al.*, 2004). La figure 2.3 illustre bien le fait que de faibles concentrations de goudrons lourds peuvent entraîner des points de rosée beaucoup plus élevés que de grandes concentrations de goudrons légers. Il est donc préférable de ne pas choisir des conditions d'opération de gazéification dans le seul objectif de minimiser la concentration des goudrons, sans tenir compte de leur nature.

En faisant varier les conditions d'opération du gazogène, Paasen et Kiel (2004a) ont trouvé des points de rosée entre 170 et 220°C lors de la gazéification de différents types

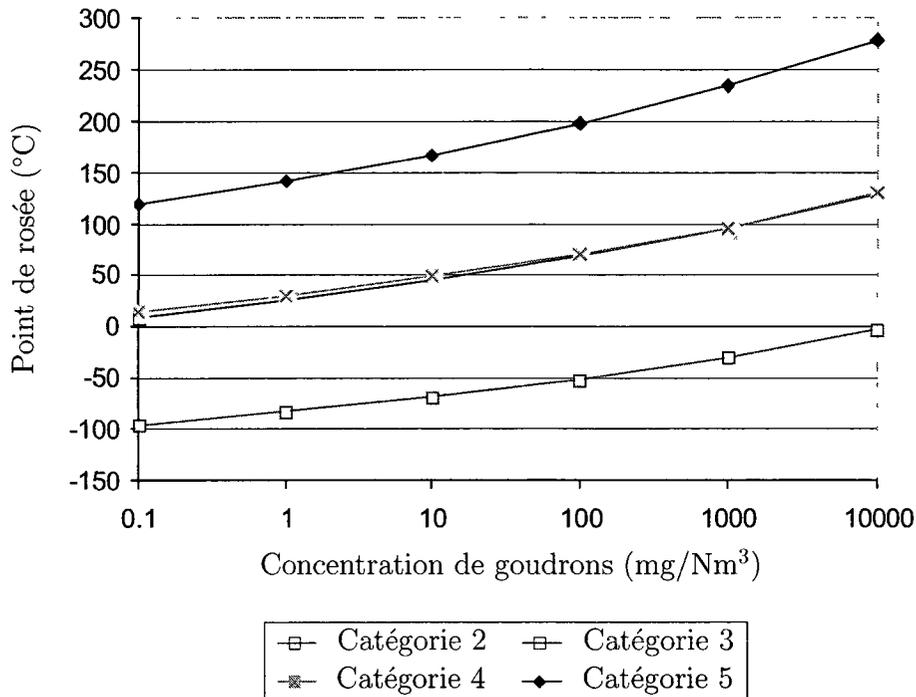


Figure 2.3 – Points de rosée à pression atmosphérique des catégories de goudrons définies au tableau 2.3. Tiré de Paasen et Kiel (2004a).

de biomasse dans un lit fluidisé. De son côté, Bakker (2000) évalue que le point de rosée du syngaz issu de la gazéification du charbon en lit fluidisé se situe entre 180 et 200°C. La gazéification de la biomasse en lit fluidisé a également été étudiée par Van Der Drift et Pels (2004), qui calculent des points de rosée entre 140 et 220°C. Ils ont toutefois observé que, lorsque la température moyenne du syngaz descend sous 350°C, certains dépôts de goudrons commencent à apparaître sur les surfaces de leur récupérateur de chaleur. Plusieurs autres auteurs conseillent également de maintenir le syngaz plus chaud que 350°C pour éviter la condensation des goudrons (Bergman *et al.*, 2002; Boerrigter *et al.*, 2004; Good *et al.*, 2005; Grasa *et al.*, 2004; Paasen *et al.*, 2005).

2.3.3 Entartrage par condensation des inorganiques

En combustion comme en gazéification, si le gaz dépasse le point de fusion des cendres qu'il contient, celles-ci risquent de se solidifier sur les surfaces plus froides du récupérateur de chaleur. Ce type d'entartrage est très dommageable puisque les cendres se « soudent » aux surfaces d'échange et rendent leur nettoyage complexe.

Le point de fusion des cendres varie en fonction de plusieurs paramètres, mais le plus important est la composition de la matière première. Le traitement détaillé de ce sujet dépasse le cadre de ce projet, mais soulignons que, pour la majorité des types de biomasse, les cendres commencent à fondre à des températures entre 550 et 850°C (Anthony *et al.*, 1997; Baxter *et al.*, 1996; Belgiorno *et al.*, 2003; Blander, 1997, 1999; Miles *et al.*, 1996; Turn *et al.*, 1998; Zevenhoven, 2000; Zevenhoven et Kilpinen, 2002). Plus la température est élevée, plus la proportion de cendres fondues est grande et plus les accumulations sur les surfaces du récupérateur risquent d'être importantes. Selon Zevenhoven (2000), un minimum de 15% massique des cendres doivent être fondues pour entraîner des dépôts lors du passage du gaz.

Pour les récupérateurs convectifs composés d'un surchauffeur, d'un évaporateur et d'un économiseur, de nombreux auteurs notent que les dépôts de particules sont solides et difficiles à briser dans les parties chaudes du récupérateur, mais poudreux et friables dans leurs parties froides (Abd-Elhady *et al.*, 2007; Bryers, 1996; Senior, 1997; Van Beek *et al.*, 2000, 2001). Cette observation illustre bien le fait qu'un gaz trop chaud a tendance à faire fondre certains inorganiques et à entraîner leur condensation lorsqu'ils arrivent en contact avec des surfaces plus froides, alors qu'un gaz assez froid permettra de garder les particules sous forme solide.

2.3.4 Entartrage par impact inertiel des particules

Même lorsque les particules sont gardées solides à l'aide d'une température de gaz suffisamment basse, elles peuvent entraîner des problèmes d'entartrage en se déposant sur les surfaces d'échange du récupérateur de chaleur. Les particules ayant beaucoup d'inertie sont susceptibles de traverser les lignes de trajectoire de l'écoulement du gaz pour aller frapper les surfaces du récupérateur. La proportion de particules qui frappent la surface par rapport à celles qui sont emportées par l'écoulement est fonction de la densité, du diamètre et de la vitesse des particules, ainsi que de la viscosité du gaz et de la géométrie de la surface cible (Baxter, 1993). Plus la particule a de l'inertie, plus elle risque de se rendre jusqu'à la surface. Plusieurs auteurs ont identifié que, dans des conditions d'opération de gazéification ou de combustion, l'inertie devient suffisante pour créer un impact dans le cas de particules plus grosses qu'environ 10 μm (Baxter, 1993; Kilgallon *et al.*, 2004; Van Beek *et al.*, 2001). Lorsque les particules frappent un cylindre perpendiculaire à l'écoulement, la proportion de collision est élevée au point de stagnation du cylindre et décroît rapidement à

mesure qu'on s'en éloigne. Le nombre de collisions devient presque nul à partir d'un certain angle sur le cylindre, variable selon les caractéristiques de l'écoulement (Abd-Elhady *et al.*, 2004; Baxter, 1993).

Les particules qui frappent une surface n'y adhèrent pas nécessairement. Certaines d'entre elles s'y collent alors que d'autres rebondissent sous la force de l'impact. La proportion de particules qui sont capturées par la surface est fonction des mêmes paramètres que la proportion de collision, mais dépend en plus de la viscosité et de la morphologie des particules et de la surface (Baxter, 1993; Van Beek *et al.*, 2001). La température et la composition des particules ont donc une importance capitale puisqu'elles influencent directement leur viscosité: des particules ramollies par la température deviennent plus adhérentes (Abd-Elhady *et al.*, 2007; Bryers, 1996; Senior, 1997; Van Beek *et al.*, 2000, 2001). Aussi, une surface rendue poreuse par l'accumulation de dépôts capte plus de particules qu'une surface métallique lisse (Abd-Elhady *et al.*, 2005; Van Beek *et al.*, 2000).

Un des paramètres qui influence le plus l'adhésion des particules est leur vitesse. Plus la vitesse est grande, moins les particules ont tendance à se coller (Abd-Elhady *et al.*, 2004; Van Beek *et al.*, 2000). Abd-Elhady *et al.* (2007, 2005) définissent la vitesse critique d'adhérence³ comme la vitesse maximum à laquelle une particule peut frapper une surface en s'y collant sans rebondir. Ce qui implique qu'un gaz transportant des particules à une vitesse supérieure à leur vitesse critique d'adhérence fait en sorte qu'elles ne peuvent se déposer. Toutefois, plus les particules sont petites, plus leur vitesse critique d'adhérence est élevée. C'est pourquoi les petites particules se déposent en premier sur les surfaces des récupérateurs de chaleur (Abd-Elhady *et al.*, 2004; Van Beek *et al.*, 2001). De plus grosses particules s'accrochent ensuite aux petites déjà présentes, mais la dimension moyenne des particules dans les dépôts reste toujours plus faible que la dimension moyenne de celles dans l'écoulement. Van Beek *et al.* (2001) observent par exemple des dépôts de particules entre 1 et 10 μm sur les tubes d'un économiseur alors que le gaz contient des particules de 1 à 450 μm .

Les dépôts de particules accumulés par impact inertiel sont souvent friables, ce qui les rend plus faciles à déloger. Certains auteurs utilisent les vibrations créées par des chocs mécaniques à intervalles réguliers pour nettoyer les surfaces du récupérateur pendant son fonctionnement (Abd-Elhady *et al.*, 2007; Keintzel et Gawlowski, 2000; Van Beek *et al.*,

3. De l'anglais *critical sticking velocity*

2001).

2.3.5 Entartrage par thermophorèse

Un deuxième mécanisme qui entraîne la déposition de particules solides est la thermophorèse. Elle provoque le déplacement des particules dans un gradient de température (Bakanov, 2005). Ces particules subissent une force qui les entraîne vers la région la plus froide, qui correspond dans ce cas aux surfaces du récupérateur de chaleur. Puisque les vitesses issues de ce phénomène sont faibles, la majorité des particules qui se déposent collent aux surfaces (Van Beek *et al.*, 2001).

Contrairement à la déposition par impact inertiel, pour des conditions d'opération de gazéification ou de combustion, la thermophorèse est dominante pour les particules plus petites qu'environ 10 μm (Baxter, 1993; Baxter *et al.*, 1996; Kilgallon *et al.*, 2004; Van Beek *et al.*, 2001). Dans ces conditions, la thermophorèse est responsable d'une plus petite fraction des dépôts que les autres mécanismes d'entartrage (Baxter, 1993; Miles *et al.*, 1996; Van Beek *et al.*, 2001). Pour un écoulement de gaz perpendiculaire à un tube, les dépôts de particules par thermophorèse sont distribués uniformément autour du tube et sont généralement les premiers à se former dans le processus d'entartrage (Baxter *et al.*, 1996; Bryers, 1996; Miles *et al.*, 1996).

2.3.6 Entartrage par réactions chimiques

Ce dernier mécanisme d'entartrage est le moins bien quantifié dans la littérature (Baxter *et al.*, 1996). Il implique la réaction chimique des constituants du gaz avec les dépôts déjà présents ou, plus rarement, avec la surface métallique elle-même. Les réactions chimiques les plus fréquentes sont la sulfidation et l'absorption des métaux alcalins dans le cas de la gazéification, auxquelles s'ajoute l'oxydation dans le cas de la combustion (Baxter, 1993; Miles *et al.*, 1996). Évidemment, l'importance des réactions chimiques est fortement liée à la composition de la matière première et aux températures dans le récupérateur (Miles *et al.*, 1996). De plus, comme pour la thermophorèse, les dépôts sont distribués assez uniformément sur les surfaces.

2.3.7 Érosion par les particules

Dans une large revue de littérature, Sundararajan et Roy (1997) résument bien les différents facteurs influençant l'érosion par des particules. Le taux d'érosion est généralement la mesure utilisée et s'exprime en grammes de matériel enlevé à la surface par grammes de particules projetées sur cette surface. Le taux d'érosion est fonction de plusieurs caractéristiques des particules comme leur vitesse, leur angle d'impact, leur taille, leur forme, leur dureté et leur concentration. La température, la composition et la ductilité de la surface cible ainsi que la composition du gaz porteur sont également des paramètres qui influencent l'érosion.

Parmi tous ces paramètres, celui ayant l'effet le plus marqué est la vitesse des particules. Lorsque la surface cible est métallique, le taux d'érosion est proportionnel à la vitesse élevée à un exposant variant entre 2,4 et 3,0 (Ives *et al.*, 1976; Stott *et al.*, 1995; Sundararajan et Roy, 1997). Pour la combustion de résidus municipaux ou industriels, Chamberlain (1982) ainsi que Morcos (1989) conseillent de garder les vitesses inférieures à 25 m/s afin d'éviter les problèmes liés à l'érosion du récupérateur de chaleur. Morcos (1989) suggère également d'installer les tubes parallèles à l'écoulement de gaz pour minimiser l'érosion.

Pour tous les matériaux, le taux d'érosion est presque nul lorsque l'angle entre la trajectoire des particules et la surface cible est de 0°. En augmentant l'angle d'impact, l'érosion augmente jusqu'à atteindre un maximum qui se situe entre 15° et 30° pour les surfaces ductiles, comme les métaux, et à environ 90° pour les surfaces fragiles, comme le verre (Ives *et al.*, 1976; Sundararajan et Roy, 1997).

Le taux d'érosion augmente également avec la taille des particules, mais devient presque constant pour des particules plus grosses qu'un diamètre critique qui se trouve entre 50 et 100 μm (Sundararajan et Roy, 1997). Aussi, des particules angulaires entraînent des taux d'érosion plus élevés que des particules sphériques.

Le taux d'érosion est indépendant de la dureté des particules tant qu'elle est au moins deux fois plus grande que celle de la surface cible (Ives *et al.*, 1976; Sundararajan et Roy, 1997). L'érosion est grandement diminuée si la dureté des particules s'approche de celle de la surface.

Puisque le taux d'érosion se mesure par rapport à la masse de particules projetées sur la surface et non pas par unité de temps, il n'est pas beaucoup influencé par la concen-

tration de particules dans le gaz (Sundararajan et Roy, 1997). Toutefois, même si une augmentation de la concentration de particules n'augmente pas le taux d'érosion, il est évident qu'elle augmente la vitesse à laquelle la surface s'érode.

L'influence de la température sur le taux d'érosion n'est pas la même pour tous les matériaux. Il peut exister des plages de températures où le taux d'érosion croît, décroît ou reste stable en fonction de la température (Ives *et al.*, 1976; Sundararajan et Roy, 1997). Pour la majorité des métaux, une augmentation de la température au-delà d'environ 400°C entraîne une augmentation du taux d'érosion.

Même si l'érosion causée par les particules peut être dommageable lorsqu'elle entraîne la dégradation des surfaces métalliques, elle peut aussi être bénéfique en aidant à déloger certaines accumulations. Notons toutefois que le passage du gaz du côté calandre dans le récupérateur entraîne la formation de profils de vitesse non uniforme. La présence de zones de faible vitesse limite la possibilité que des particules déjà déposées soient arrachées de la surface par le passage du gaz ou l'impact d'autres particules (Abd-Elhady *et al.*, 2004; Van Beek *et al.*, 2001). Dans le cas particulier de la gazéification de la biomasse, Boerrigter *et al.* (2004) ainsi que Van Der Drift et Pels (2004) proposent de maintenir des vitesses de syngaz supérieures à environ 10 à 15 m/s. Ils conseillent aussi que le syngaz contienne un minimum de 1 g/Nm³ de particules d'au moins 50 μ m. Ils y arrivent en plaçant le récupérateur de chaleur avant le cyclone, ce qui assure une concentration suffisante de grosses particules. Ils observent que cette stratégie est efficace pour l'enlèvement des particules déposées, mais l'est beaucoup moins pour l'enlèvement des goudrons condensés. Les goudrons présents sont non seulement plus difficiles à éroder, mais ils nuisent également à l'enlèvement des particules en agissant comme adhésif. Keintzel et Gawlowski (2000) installent eux aussi le récupérateur directement après le gazogène dans leur système de gazéification du charbon.

2.3.8 Conditions d'opération

En ordre décroissant, l'importance relative des mécanismes d'entartrage lors de la gazéification ou la combustion est le suivant : impact inertiel des particules, condensation des goudrons et des inorganiques, réactions chimiques et thermophorèse (Miles *et al.*, 1996; Van Beek *et al.*, 2000, 2001). Il est important de tenir compte de cet ordre lors du choix des conditions d'opération du récupérateur de chaleur pour minimiser son entartrage. Certains paramètres influençant les mécanismes d'entartrage sont difficiles à contrôler, comme la densité, la viscosité ou la composition des particules, des goudrons et du gaz.

D'autres paramètres sont plus facilement ajustables comme la géométrie du récupérateur ou la vitesse et la température du gaz. Le tableau 2.5 présente un résumé des ajustements qu'il est possible de faire sur les conditions d'opération du récupérateur de chaleur pour minimiser les différents mécanismes d'entartrage.

Le tableau 2.6 présente quant à lui les conditions d'opération réelles de la partie convective de récupérateurs de chaleur utilisés par différents auteurs. Dans le cas de la gazéification de la biomasse, la température d'entrée du syngaz varie entre 600 et 950°C tandis que celle de sortie varie entre 240 et 450°C. De leur côté, les vitesses de syngaz se situent entre 3 et 25 m/s. L'écoulement de syngaz est généralement turbulent dans les récupérateurs de chaleur, avec un Reynolds entre 3400 et 20000 (Van Beek *et al.*, 2000, 2001). Aussi, l'efficacité maximum de récupération de chaleur se situe entre 65 et 70% de l'énergie thermique disponible dans le syngaz (Chamberlain, 1982; Morcos, 1989).

Soulignons finalement que l'entartrage est un phénomène asymptotique. Abd-Elhady *et al.* (2005) ainsi que Van Beek *et al.* (2001) ont mesurés des résistances d'entartrage qui se stabilisent à des valeurs entre 6×10^{-3} et 8×10^{-3} m²·K/W après environ 1500 heures d'opération lors de l'incinération des déchets.

Tableau 2.5 – Résumé des ajustements de conditions d’opération du récupérateur de chaleur pour minimiser les différents mécanismes d’entartrage par le syngaz.

Importance relative ¹	Mécanisme d’entartrage	Condition d’opération pour la minimisation
1	Impact inertiel des particules	<ul style="list-style-type: none"> ○ Uniformiser le profil de vitesse de l’écoulement de syngaz pour limiter les zones de faible vitesse; ○ Minimiser l’angle entre la trajectoire des particules et les surfaces du récupérateur pour minimiser la proportion de collision; ○ Maximiser la vitesse des particules pour minimiser leur adhérence aux surfaces et profiter de leur effet érodant².
2	Condensation des goudrons	<ul style="list-style-type: none"> ○ En tout point du récupérateur, maintenir la température du syngaz plus élevée que le point de rosée des goudrons; ○ Maintenir la température moyenne du syngaz plus élevée que 350°C.
2	Condensation des inorganiques	<ul style="list-style-type: none"> ○ Maintenir la température du syngaz à l’entrée du récupérateur plus faible que la température de fusion des inorganiques³.
3	Réactions chimiques	<ul style="list-style-type: none"> ○ Aucun paramètre facilement contrôlable⁴.
4	Thermophorèse	<ul style="list-style-type: none"> ○ Minimiser les gradients de température dans le syngaz.

¹ Une importance de 1 étant associée au mécanisme dominant, et de 4 pour le plus faible.

² Une vitesse minimum de 10 à 15 m/s est recommandée.

³ Cette température se situe entre 550 et 850°C selon les types de biomasse.

⁴ La minimisation de ce type d’entartrage passe par l’ajustement des conditions de gazéification et non par celles du récupérateur de chaleur.

Tableau 2.6 – Conditions d’opération de la partie convective de récupérateurs de chaleur pour différentes matières premières.

Matière première	Côté gaz				Fluide d’échange	Côté fluide d’échange			Référence	
	Température (°C)		Pression (kPa)	Vitesse (m/s)		Température (°C)		Pression (MPa)		
	Entrée	Sortie				Entrée	Sortie			
Biomasse	950	450	110	3,1 à 5,2	Eau / Vapeur	180	320	6	Abd-Elhady <i>et al.</i> (2007)	
Biomasse	850	350	-	13 à 25	Air	-	-	-	Van Der Drift et Pels (2004)	
			-	7 à 10	Eau / Vapeur	-	-	-		
Bois	975	375	2000	-	Eau / Vapeur	-	455	4	Rollins <i>et al.</i> (2002)	
Résidus forestiers	800	600	140	-	Air	Amb.	500	0,14	Rollins <i>et al.</i> (2002)	
	600	240	140	-	Eau / Vapeur	-	-	-		
Biomasse	800	360	-	-	Air	Amb.	600	-	Bittrich et Hebecker (2004)	
Charbon	900	230	3000	-	Eau / Vapeur	-	-	-	Keintzel et Gawlowski (2000)	
Charbon	950	180	2800	6,8	Eau / Vapeur	160	327	12,5	Rao <i>et al.</i> (2003)	
Comb.	RSU	830	200	100	5	Eau / Vapeur	140	400	4	Van Beek <i>et al.</i> (2001)
	Charbon	1150	560	-	9 à 13	-	-	-	-	Bryers (1996)

2.3.9 Sélection des matériaux

Le matériau choisi pour la fabrication d'un récupérateur de chaleur doit répondre à plusieurs critères. Il doit avoir une bonne conductivité thermique pour permettre le transfert de chaleur. Il doit aussi avoir une bonne résistance mécanique pour supporter la différence de pression entre les deux fluides d'échange ainsi que les chocs thermiques causés par les périodes transitoires. La plupart des métaux rencontrent ces exigences. Dans le cas de la gazéification, le critère déterminant dans la sélection du bon métal découle surtout de sa résistance à la corrosion. En effet, les environnements de gazéification ont plusieurs particularités qui contribuent aux problèmes de corrosion : les températures sont élevées, le syngaz contient plusieurs contaminants, et il est exempt d'oxygène. Ce dernier aspect fait en sorte que l'oxydation n'est pas un mécanisme dominant dans la corrosion des matériaux. Bakker *et al.* (1984) ont trouvé que la sulfuration est plutôt le principal mécanisme de corrosion dans la gazéification du charbon. Cè qui a ensuite été confirmé par d'autres (Bakker *et al.*, 1985; Levi *et al.*, 1999; Norton *et al.*, 2000). La couche protectrice d'oxydes formée par plusieurs matériaux comme les aciers inoxydables en milieu oxydant est donc remplacée par une couche de sulfures lorsqu'ils se retrouvent dans un milieu réducteur comme la gazéification (Kihara *et al.*, 1987; Levi *et al.*, 1999; Stott *et al.*, 1995). Dans un cas comme dans l'autre, c'est cette couche protectrice qui augmente la résistance à la corrosion du matériau.

La majorité de la littérature existante sur la corrosion en milieu réducteur concerne la gazéification du charbon. Très peu de documentation existe sur la gazéification de la biomasse. Certains résultats doivent donc être extrapolés pour les RSU.

Plusieurs paramètres influencent la corrosion des matériaux dans la gazéification. L'un d'entre eux est la température du métal. Une augmentation de la température du métal est associée à une accélération de la corrosion (Bakker, 2000; Bakker *et al.*, 1993, 1984, 1985; Bakker et Stringer, 1997; Bryers, 1996; John *et al.*, 1993; Keintzel et Gawlowski, 2000). Belgiorno *et al.* (2003) conseillent de ne pas dépasser 450°C. Bakker *et al.* (1984) ainsi que Bakker (1996) soulignent qu'il existe très peu de métaux capables de résister à des températures supérieures à 700°C sur de longues périodes de temps (plus de 20 ans) et recommandent des températures de métal qui se situent entre 300 et 500°C.

L'augmentation de la concentration de H₂S dans le syngaz contribue aussi à une accélération de la corrosion des métaux (Bakker, 1996; Bakker *et al.*, 1984, 1985; Bakker et

Stringer, 1997; John *et al.*, 1993; Keintzel et Gawlowski, 2000; Kihara *et al.*, 1987). Toutefois, la plupart des auteurs font varier les concentrations de H₂S entre 1000 et 8000 ppmv, ce qui correspond à des valeurs pour la gazéification du charbon. Bakker (2000) montre cependant qu'à une concentration de 500 ppmv de H₂S, plusieurs aciers inoxydables résistent bien à la corrosion. Dans le cas des RSU gazéifiés chez Enerkem, ces valeurs sont beaucoup plus faibles, de l'ordre de 20 ppmv, tel que l'indique le tableau 1.2.

Comme pour le H₂S, une augmentation de la concentration de HCl entraîne également une accélération de la corrosion des métaux (Bakker, 2000; Bakker *et al.*, 1984, 1985; Bryers, 1996; John *et al.*, 1993; Keintzel et Gawlowski, 2000; Kihara *et al.*, 1987; Kilgallon *et al.*, 2004; Simms *et al.*, 2001; Zevenhoven et Kilpinen, 2002). Ici aussi, la majorité des auteurs utilisent des concentrations applicables à la gazéification du charbon, soit 400 à 2000 ppmv. Bakker (1997) souligne toutefois que les concentrations en HCl commencent à être dommageables pour la plupart des aciers inoxydables à des concentrations supérieures à 100 à 300 ppmv. Le tableau 1.2 indique que la concentration de HCl dans le syngaz d'Enerkem pour des RSU est de l'ordre de 50 ppmv.

Un des paramètres les plus importants pour la résistance à la corrosion des métaux dans des environnements de gazéification concerne la fréquence des arrêts du système. En effet, lorsque le système fonctionne en continu, des couches de sulfures se forment en surface de plusieurs matériaux et les protègent contre la corrosion. La corrosion tend alors à prendre une allure asymptotique qui se stabilise dans le temps. Toutefois, lorsque le système est arrêté fréquemment, les matériaux entrent en contact avec l'humidité et l'oxygène de l'air, ce qui endommage la couche protectrice et accélère de façon importante la corrosion (Bakker *et al.*, 1984, 1985; Bakker et Stringer, 1997; John *et al.*, 1993; Kilgallon *et al.*, 2004; Norton *et al.*, 2000; Saunders *et al.*, 1997; Simms *et al.*, 2001). Cet effet est augmenté par la présence de HCl dans le syngaz (Bakker, 1997, 2000). Il est aussi particulièrement marqué pour les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés. Dans le cas des aciers inoxydables, il cause surtout de la corrosion intergranulaire. Les aciers inoxydables austénitiques sont ceux résistants le mieux à la corrosion causée par les arrêts. Selon certains auteurs, l'exposition fréquente des surfaces métalliques à l'air ambiant constitue la principale contribution à la corrosion (Bakker *et al.*, 1984, 1985; Kihara *et al.*, 1987; Norton *et al.*, 2000). Ce phénomène fait en sorte que la corrosion du récupérateur de chaleur risque d'être beaucoup plus importante dans une usine pilote que dans une usine industrielle qui fonctionne en continu. Il est possible de limiter la corrosion causée par les

arrêts en conservant les surfaces métalliques sous atmosphère de gaz inerte, ce qui évite leur contact avec l'humidité et l'oxygène de l'air (Bakker, 2000; John *et al.*, 1993).

Finalement, l'augmentation de la pression est également un facteur accélérant la corrosion. Elle a surtout un impact sur la corrosion intergranulaire lorsque du HCl est présent dans le syngaz (Bakker, 2000; Bakker *et al.*, 1984, 1985).

Le tableau 2.7 présente de façon qualitative la résistance à la corrosion de plusieurs métaux dans des environnements de gazéification. La composition de ces métaux est disponible en annexe au tableau A.1. La résistance à la corrosion des aciers au carbone et des aciers faiblement alliés est généralement mauvaise, même lorsque les concentrations de HCl et de H₂S sont faibles (Bakker, 2000; Bakker *et al.*, 1993; Bakker et Stringer, 1997; Bryers, 1996; John *et al.*, 1993). Plusieurs auteurs soulignent le fait qu'une augmentation de la teneur en chrome dans les métaux les aide à mieux résister à la corrosion dans des milieux réducteurs (Bakker, 1996; Bakker et Stringer, 1997; Keintzel et Gawlowski, 2000; Kihara *et al.*, 1987; Zevenhoven et Kilpinen, 2002). Les métaux contenant plus de 20% de chrome ont généralement une bonne résistance à la corrosion, alors que ceux avec plus de 25% de chrome ont une excellente résistance (Bakker, 2000; Bakker *et al.*, 1993; Bakker et Stringer, 1997). Les aciers inoxydables austénitiques ont une meilleure résistance à la corrosion dans les environnements de gazéification que les aciers inoxydables ferritiques ou martensitiques (Kihara *et al.*, 1987; Norton *et al.*, 2000). La présence de silice dans la composition des métaux est également un facteur favorisant la résistance à la corrosion, surtout lorsque de hautes concentrations de H₂S sont présentes (Bakker, 1996, 2000; Levi *et al.*, 1999; Norton *et al.*, 2000).

Quelques auteurs montrent que l'ajout de revêtements protecteurs aluminés ou chromisés aide à la résistance à la corrosion des aciers aux carbones, aciers faiblement alliés et aciers inoxydables (Bakker et Stringer, 1997; Baxter, 1986; Kihara *et al.*, 1987). Le désavantage de ces revêtements est qu'ils sont difficiles à faire tenir en place sur de longues périodes de temps (plus de 10 ans).

Tableau 2.7 – Résistance à la corrosion de différents alliages dans des environnements de gazéification.

Type d'alliage	Alliage	Résistance à la corrosion	Référence
Acier au carbone	1020	Mauvaise	Bakker (2000); Bakker <i>et al.</i> (1984, 1985)
Acier faiblement allié	T11	Mauvaise	Bakker <i>et al.</i> (1993, 1984, 1985); Bakker et Stringer (1997)
Acier inoxydable ferritique	409	Mauvaise	Bakker <i>et al.</i> (1984, 1985)
	446	Excellente	John <i>et al.</i> (1993)
Acier inoxydable martensitique	P91	Moyenne	Norton <i>et al.</i> (2000)
	410	Moyenne	Norton <i>et al.</i> (2000)
	410 + 1% Si	Bonne	Norton <i>et al.</i> (2000)
	410 + 2% Si	Bonne	Norton <i>et al.</i> (2000)
Acier inoxydable austénitique	304	Bonne à excellente	Bakker <i>et al.</i> (1984, 1985); Bakker et Stringer (1997); John <i>et al.</i> (1993) Bakker (1997, 2000); Bakker <i>et al.</i> (1993); Bakker et Stringer (1997); John <i>et al.</i> (1993); Kihara <i>et al.</i> (1987); Kilgallon <i>et al.</i> (2004); Saunders <i>et al.</i> (1997); Simms <i>et al.</i> (2001)
	310	Bonne à excellente	Kilgallon <i>et al.</i> (2004); Saunders <i>et al.</i> (1997); Simms <i>et al.</i> (2001)
	316	Bonne	Kilgallon <i>et al.</i> (2004); Simms <i>et al.</i> (2001)
	347H	Bonne	Kihara <i>et al.</i> (1987); Kilgallon <i>et al.</i> (2004)
	Sanicro 28	Excellente	Bakker et Stringer (1997); Kilgallon <i>et al.</i> (2004); Simms <i>et al.</i> (2001)
Alliage nickel-chrome	800	Bonne à excellente	Bakker (1997, 2000); Bakker <i>et al.</i> (1993); John <i>et al.</i> (1993); Kilgallon <i>et al.</i> (2004); Norton <i>et al.</i> (2000); Saunders <i>et al.</i> (1997); Simms <i>et al.</i> (2001)
	Cronifer 45TM	Moyenne à bonne	Levi <i>et al.</i> (1999)
	HR 160	Excellente	Bakker et Stringer (1997); Kilgallon <i>et al.</i> (2004); Levi <i>et al.</i> (1999); Simms <i>et al.</i> (2001)
	35Cr-45Ni	Bonne	Kihara <i>et al.</i> (1987)
Alliage aluminium-chrome	MA 956	Excellente	Levi <i>et al.</i> (1999)

Chapitre 3

Méthodologie

La partie expérimentale la plus importante de ce projet consiste à échantillonner et caractériser les goudrons et les particules à l'emplacement où le récupérateur de chaleur doit être installé chez Enerkem (voir la figure 1.1). L'échantillonnage et la caractérisation sont respectivement présentés aux sections 3.1 et 3.2.

À partir des résultats de ces analyses, il est possible de calculer le point de rosée du syngaz selon la composition et la concentration de goudrons qu'il contient. La section 3.3 présente le modèle utilisé pour ce calcul.

Le point de rosée du syngaz ainsi que les concentration et granulométrie des particules permettent de déterminer des conditions d'opération souhaitables pour le récupérateur de chaleur. La section 3.4 présente les calculs effectués pour dimensionner le récupérateur en fonction de ces conditions d'opération.

3.1 Échantillonnage dans l'usine pilote d'Enerkem

Comme expliqué à la section 2.2, l'AIE a développé une méthode d'échantillonnage des goudrons et des particules dans la gazéification de la biomasse qui est maintenant un standard européen et sur la voie de devenir un standard nord-américain. Cette méthode est utilisée dans le cadre de ce projet puisqu'elle risque de devenir la référence au cours des prochaines années. Toutefois, lors de l'échantillonnage dans l'usine pilote d'Enerkem, les documents officiels du standard n'étaient pas encore disponibles. La méthodologie décrite ici est donc basée sur plusieurs rapports et articles produits lors de l'élaboration du standard. La première version du protocole a été publiée par Abatzoglou *et al.* (2000) et Simell *et al.* (2000). Ensuite, certaines modifications ont été apportées pour mener à la méthode définitive. Les principaux documents la décrivant sont ceux produits par Good *et al.* (2005); Kamp *et al.* (2005); Technical Committee CEN/TC BT/TF 143 (2004) et

Paasen *et al.* (2002). Des détails supplémentaires sur la justification du solvant choisi ainsi que sur les températures des bouteilles d'échantillonnage sont également disponibles (Brage et Sjöström, 2002; Neeft, 2005; Xu *et al.*, 2000).

3.1.1 Description de la station d'échantillonnage et de son utilisation

La méthode d'échantillonnage utilisée s'apparente à celle présentée à la figure 2.2, mais la figure 3.1 montre de façon plus détaillée le montage utilisé dans le cadre de ce projet. Le point d'échantillonnage des goudrons et des particules est situé entre les cyclones et le système de lavage, tel qu'illustré à la figure 1.1. À cet endroit, la conduite principale du procédé est un tuyau en acier inoxydable de 10 cm de diamètre interne. Une section droite de ce tuyau de 4,6 m de long précède le point d'échantillonnage, assurant ainsi que l'écoulement de syngaz est en régime développé.

Puisque la mesure de la concentration de particules dans le syngaz est désirée, l'échantillonnage doit être isocinétique. La vue de détails de la figure 3.1 montre de quelle façon l'extrémité de la buse est construite pour permettre le raccordement à un lecteur de pression différentielle de 0 à 60 Pa. Cette lecture permet de vérifier que les vitesses dans l'écoulement principal et dans la buse sont égales. L'ajustement de la vitesse d'échantillonnage est réalisé à l'aide de la valve à pointeau V_2 , qui contrôle le débit de syngaz.

Selon Good *et al.* (2005), le diamètre minimum de la buse est de 4 mm. Dans le cas présent, pour pouvoir effectuer un échantillonnage isocinétique à un débit d'environ $0,3 \text{ Nm}^3/\text{h}$, le diamètre de la buse est fixé à 4,6 mm.

Ensuite vient un filtre à particules en acier inoxydable 316, fabriqué sur mesure pour résister aux pressions et aux températures nécessaires. L'étanchéité du filtre est faite à l'aide d'un joint en graphite standard pour les brides. Puisque la concentration de particules est estimée comme étant supérieure à $20 \text{ mg}/\text{Nm}^3$, des cartouches de filtre de type *thimble* sont utilisées (Good *et al.*, 2005). Ces cartouches en fibre de quartz sont fixées à l'intérieur du filtre à l'aide d'un collet en acier inoxydable. Elles ont des dimensions de $30 \times 100 \text{ mm}$ et une efficacité de captage minimum de 99,9% pour des particules de $0,3 \mu\text{m}$ et plus. Le filtre à particules est préchauffé à l'aide d'un four pour éviter que les goudrons ne condensent avant de se rendre aux bouteilles de solvant. La température du four est maintenue entre 380 et 410°C pendant toute la durée de l'échantillonnage. Notons qu'aucun changement de direction n'est présent dans la tuyauterie avant le filtre pour éviter les

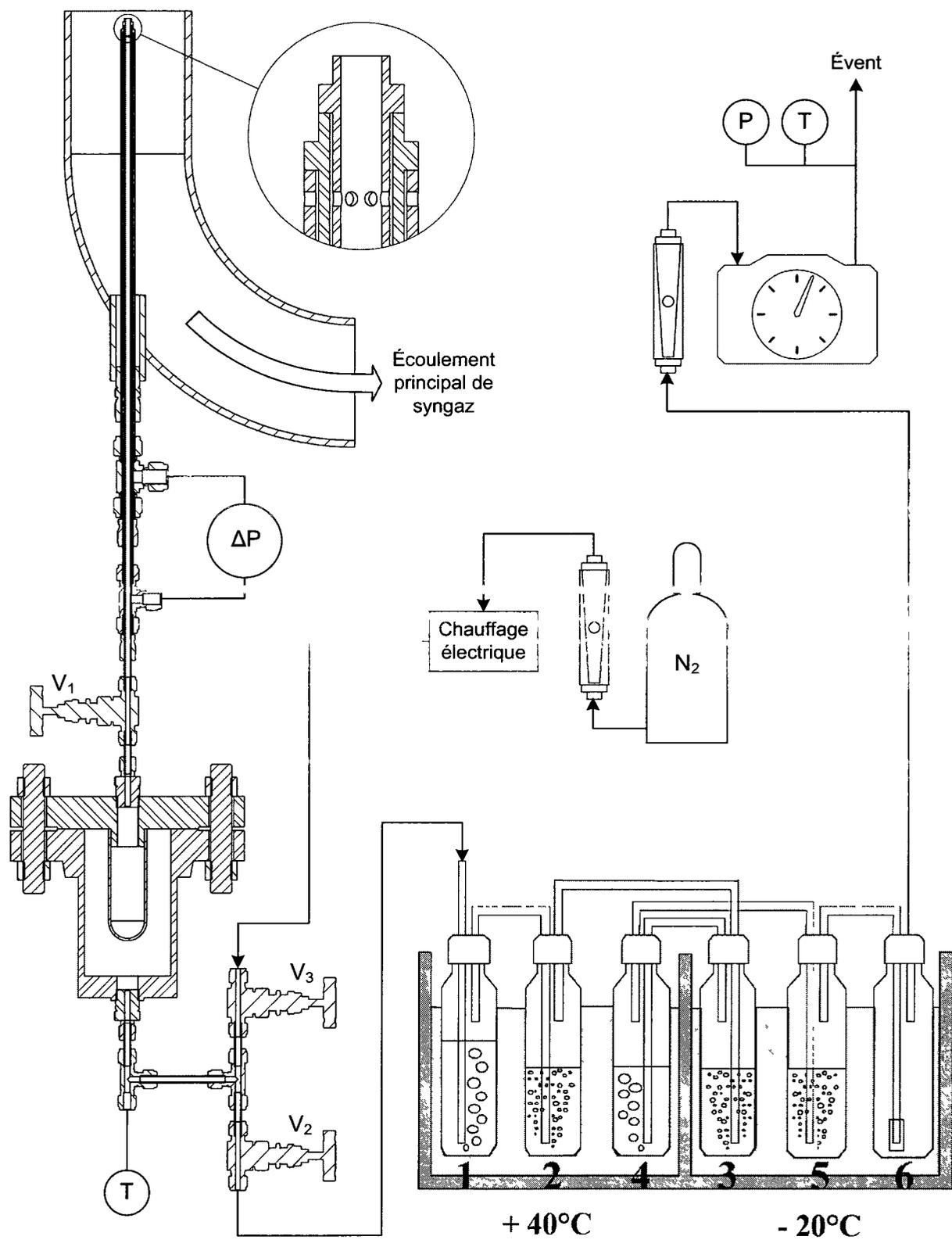


Figure 3.1 – Schéma de la station d'échantillonnage.

accumulations de particules dans les zones mortes. La valve V_1 est utile lorsque le filtre doit être retiré alors que le système de gazéification est toujours sous pression. Cette valve est complètement ouverte pendant toute la durée de l'échantillonnage.

De l'azote chauffé par un élément électrique est envoyé à contre-courant dans la station pendant toute la période de gazéification précédant le début de l'échantillonnage. Cette façon de faire a deux utilités : empêcher que des particules n'entrent dans la buse, et éviter que le syngaz échantillonné soit en contact avec une paroi froide, ce qui pourrait provoquer la condensation de certains goudrons. Toute la tuyauterie de la station est ainsi préchauffée à 300°C. Pour résister à cette température et éviter les pertes de chaleur excessives, tous les tuyaux précédant les bouteilles de solvant sont en acier inoxydable et sont isolés par l'extérieur.

Si le système de gazéification est à pression atmosphérique, Good *et al.* (2005) proposent l'utilisation d'une pompe à vide pour assurer que le débit d'échantillonnage soit suffisant. Dans le cas présent, la pression de 150 kPa présente dans le système est suffisante pour assurer le débit nécessaire sans recourir à une pompe. La sortie de la valve V_2 est donc directement raccordée aux bouteilles de solvant.

Selon les recommandations de Brage et Sjöström (2002); Technical Committee CEN/TC BT/TF 143 (2004) et Good *et al.* (2005), l'isopropanol est le solvant le plus approprié pour absorber les goudrons. Neeft (2005) a optimisé le nombre de bouteilles, leur température ainsi que leur configuration. La solution qu'il propose est celle utilisée dans ce projet. Six bouteilles de 250 ml sont installées en série dans deux bains à des températures différentes. Les bouteilles 1, 2 et 4 sont à 40°C tandis que les bouteilles 3, 5 et 6 sont à -20°C. Les bouteilles 2, 3, 5 et 6 comportent un embout fritté pour produire de plus petites bulles de gaz et ainsi augmenter l'absorption des goudrons. Les bouteilles 1 à 5 contiennent chacune 60 ml d'isopropanol au début de l'échantillonnage, alors que la 6^e est laissée vide. Le bain à 40°C est rempli avec de l'eau tandis que celui à -20°C est rempli avec de l'éthylène glycol.

La dernière partie de la station d'échantillonnage sert à mesurer le débit de syngaz. Le rotamètre permet de lire de façon instantanée le débit, alors que le compteur de gaz cumule le volume total écoulé pendant toute la durée de l'échantillonnage. Un thermocouple et un manomètre permettent de relever la température et la pression pour pouvoir corriger le volume échantillonné aux conditions normales.

3.1.2 Conditions d'opération lors de l'échantillonnage

Avant de commencer l'échantillonnage, la gazéification doit être stable depuis au moins une heure et la température au point d'échantillonnage doit avoir atteint son régime permanent, soit environ 490°C. Lorsque ces conditions sont atteintes, l'écoulement d'azote de préchauffage est arrêté à l'aide de la valve V_3 et la valve V_2 est ouverte pour contrôler le débit d'échantillonnage. L'ouverture de la valve V_2 est ajustée régulièrement pour assurer que l'échantillonnage est isocinétique. Le syngaz est échantillonné pendant 90 minutes et le volume total recueilli est de 0,3 Nm³. Cela permet d'éliminer l'effet des fluctuations de la gazéification en faisant une moyenne des concentrations de goudrons et de particules sur une longue période de temps.

Lorsque l'échantillonnage est terminé, les valves V_1 et V_2 sont fermées. Le filtre à particule est immédiatement retiré, alors qu'il est encore chaud, pour éviter la polymérisation des goudrons adsorbés à la surface des particules. Toute la tuyauterie précédant les bouteilles de solvant est lavée avec de l'isopropanol pour récupérer les goudrons pouvant s'être condensés.

L'échantillonnage est réalisé le 23 novembre 2006, entre 11h45 et 13h15. Des RSU de la ville d'Edmonton contenant 15% d'humidité sont injectés dans le gazogène à un débit moyen de 142 kg/h. La gazéification s'effectue à 690°C, 150 kPa, avec un temps de résidence de 5 s dans le gazogène et l'air comme agent oxydant. Le débit de syngaz sec qui en résulte est de 155 Nm³/h.

3.2 Caractérisation des contaminants

Lorsque l'échantillonnage des contaminants est terminé, certaines étapes de caractérisation sont nécessaires pour quantifier et identifier les goudrons et les particules. Voici les étapes importantes à réaliser pour obtenir les informations pertinentes au projet.

3.2.1 Quantification, identification et granulométrie des particules

Avant le début de l'échantillonnage, la cartouche *thimble* du filtre est séchée dans un four à 110°C et pression atmosphérique pendant 12 heures. Elle est ensuite acclimatée pendant au moins une heure dans un dessiccateur, et pesée avec une précision de ± 1 mg avant d'être installée dans le filtre.

Lorsque l'échantillonnage est terminé, la cartouche encore chaude est insérée dans le Soxhlet pour l'extraction des goudrons adsorbés à la surface des particules. L'extraction est faite avec 250 ml d'isopropanol et dure huit heures, période après laquelle les particules sont complètement propres. La même procédure de séchage et de pesée qu'avant l'échantillonnage est ensuite utilisée. La différence entre la masse de la cartouche avant et après l'échantillonnage correspond à la masse de particules recueillie. En divisant cette valeur par le volume total de syngaz échantillonné, on obtient la concentration de particules. Il est important de souligner que cette concentration s'applique à un syngaz sec, puisque le volume de syngaz est mesuré après que l'humidité se soit condensée dans les bouteilles de solvant.

Les particules recueillies sont ensuite observées dans un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL de modèle JSM-840A pour en mesurer la taille. Ce microscope sert aussi à faire des analyses par dispersion d'énergie qui permettent d'identifier les éléments constituant les particules.

3.2.2 Quantification et identification des goudrons

Après la fin de l'échantillonnage, l'isopropanol contenu dans les bouteilles est combiné avec celui provenant du nettoyage de la tuyauterie et de l'extraction à l'aide du Soxhlet. Le volume total recueilli est mesuré et le mélange est entreposé à -15°C dans une bouteille opaque jusqu'aux analyses subséquentes.

La détermination de la concentration de goudrons est réalisée par la distillation de la solution d'isopropanol et de goudrons dans un évaporateur rotatif. Un ballon de 250 ml est nettoyé avec de l'isopropanol, séché et acclimaté dans un dessiccateur pendant au moins une heure. Le ballon est ensuite pesé avec une précision de ± 1 mg et $100,0 \pm 0,5$ ml de la solution de goudrons lui sont ajoutés. La température du bain de l'évaporateur rotatif est réglée à 55°C et le débit d'eau d'aspiration est ajusté pour obtenir une pression absolue de 10 kPa. L'évaporation de l'isopropanol se continue jusqu'à ce qu'il y ait quatre secondes entre deux gouttes consécutives. À partir de ce moment, la distillation se poursuit pour 15 minutes supplémentaires, puis un filet d'air est laissé entrer dans l'évaporateur pour que la pression absolue monte jusqu'à 40 kPa pour un autre 30 minutes. La distillation est ensuite arrêtée et l'extérieur du ballon est séché, acclimaté dans le dessiccateur pendant au moins une heure et pesé avec la même précision que lors de la première mesure. Par différence, la masse de goudrons dans l'échantillon de 100 ml peut ainsi être déterminée

et, par règle de trois, extrapolée pour le volume total de solution recueillie. Comme pour les particules, il est possible de calculer la concentration de goudrons dans le syngaz sec en divisant cette valeur par le volume total échantillonné.

En parallèle, une partie de la solution est envoyée vers la chromatographie gazeuse pour identifier les constituants des goudrons. Puisque l'isopropanol est un solvant utilisé en chromatographie, la solution est directement injectée dans l'appareil, sans dilution supplémentaire. Des analyses sont réalisées sur deux chromatographes différents pour pouvoir comparer leurs résultats. Les caractéristiques et conditions d'opération utilisées pour les GC-MS sont résumées au tableau 3.1.

Tableau 3.1 – Principales caractéristiques et conditions d'opération des GC-MS utilisés pour l'identification des goudrons.

Caractéristique		Chromatographe n° 1	Chromatographe n° 2
Modèle		Hewlett Packard 5971A	Agilent Technologies GC : 6890N MS : 5973Network
Colonne	Type	HP-5MS	HP-5MS
	Composition	5%-Phényle, 95%-Méthylpolysiloxane	5%-Phényle, 95%-Méthylpolysiloxane
	Longueur	50 m	30 m
	Diamètre intérieur	0,20 mm	0,25 mm
	Épaisseur du film	0,33 μm	0,25 μm
Gaz porteur		Hélium	Hélium
Débit de gaz porteur		0,5 mL/min	1,0 mL/min
Ratio de division		50:1	50:1
Volume injecté		1,0 μL	1,0 μL
Température de l'injecteur		250°C	300°C
Four	Température initiale	70°C pendant 6 min	100°C pendant 3 min
	Rampe de température	70 à 270°C, 10°C/min	100 à 325°C, 10°C/min
	Température finale	270°C pendant 19 min	325°C pendant 10 min

Dans les chromatogrammes obtenus à partir de ces analyses, chaque pic correspond à un goudron et sa surface est reliée à la concentration du goudron qu'il identifie. Pour obtenir une approximation de la concentration individuelle de chaque goudron, on divise la

concentration totale de goudrons obtenue par gravimétrie entre tous les pics, en supposant que leur surface est directement proportionnelle à la concentration massique des goudrons leur correspondant. Cette hypothèse équivaut à poser un facteur de réponse de 1,00 pour tous les goudrons identifiés, ce qui introduit une certaine erreur dans le calcul de la composition (Grob et Barry, 2004). Toutefois, il est important de souligner que l'information utile dans le cadre de ce projet n'est pas directement la composition des goudrons, mais bien leur point de rosée. Certains ajustements peuvent donc être faits dans le calcul du point de rosée pour compenser l'erreur sur la composition.

Bien que les facteurs de réponse soient propres à chaque molécule et à chaque chromatographe, certains travaux fournissent un ordre de grandeur de leur valeur. Oesch *et al.* (1996) relèvent dans leurs analyses des facteurs de réponse pour le phénanthrène, l'anthracène, le chrysène, le pérylène, le benzo[a]pyrène et le coronène qui croissent avec le temps de rétention dans la colonne et qui se situent tous entre 0,98 et 1,22. Elliott (1986) obtient des facteurs de réponse entre 0,57 et 0,75 pour les goudrons oxygénés et un facteur de réponse moyen de 0,97 pour le naphthalene et l'anthracène. Moersch *et al.* (2000) ont quant à eux des facteurs de réponse entre 0,92 et 1,00 pour le méthane, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, le o-xylène, le triméthylbenzène, le phénol, l'indène et le naphthalène. Ces valeurs permettent d'avoir une approximation de l'erreur introduite par un facteur de réponse unitaire lors du calcul de la composition des goudrons. Pour le calcul de point de rosée, il est supposé que l'erreur maximum commise sur la concentration individuelle des goudrons se situe entre un facteur 0,5 et 2,0.

3.3 Détermination du point de rosée

Une fois que la concentration et la composition des goudrons sont déterminées, il est possible de connaître la proportion molaire de chaque constituant du syngaz et ainsi de calculer le point de rosée du mélange. Cette section présente le modèle utilisé pour ce calcul. Toutes les équations présentées sont tirées de Sandler (2006).

3.3.1 Présentation du modèle

Les hypothèses de calcul du modèle sont les suivantes :

- Le mélange gazeux se comporte comme un gaz parfait;

- Le mélange liquide se comporte comme un liquide idéal;
- La correction de Poynting est négligeable.

Le point de départ du calcul de point de rosée est le critère d'équilibre de phase. C'est-à-dire que pour chaque constituant i du mélange, la fugacité partielle du gaz est égale à la fugacité partielle du liquide tel que

$$\bar{f}_i^V = \bar{f}_i^L \quad (3.1)$$

Dans leur forme complète, les fugacités partielles d'un gaz et d'un liquide sont respectivement

$$\bar{f}_i^V = y_i P \bar{\phi}_i \quad (3.2a)$$

$$\bar{f}_i^L = x_i \gamma_i P_i^{\text{vap}} \phi_i^{\text{sat}} \exp \left[\frac{V_i^{L,\text{sat}} (P - P_i^{\text{vap}})}{RT} \right] \quad (3.2b)$$

Puisque le système de gazéification n'opère pas à de grandes pressions, il est possible de considérer que les gaz se comportent comme des gaz parfaits ($\bar{\phi}_i = 1$, $\phi_i^{\text{sat}} = 1$). Vu le nombre de composés dans le mélange, il serait difficile d'en obtenir un diagramme de phase complet. L'hypothèse d'un mélange liquide idéal est donc aussi faite ($\gamma_i = 1$). Finalement, la correction de Poynting est négligée ($\exp \left[\frac{V_i^{L,\text{sat}} (P - P_i^{\text{vap}})}{RT} \right] = 1$). Avec ces trois hypothèses, l'équation 3.2 devient

$$\bar{f}_i^V = y_i P \quad (3.3a)$$

$$\bar{f}_i^L = x_i P_i^{\text{vap}} \quad (3.3b)$$

En combinant les équations 3.1 et 3.3, on obtient la loi de Raoult

$$\boxed{y_i P = x_i P_i^{\text{vap}}} \quad (3.4)$$

Pour le calcul du point de rosée, on considère un mélange chaud de syngaz et de goudrons, où tous les constituants sont gazeux, qui est refroidi graduellement jusqu'à ce qu'une première goutte de liquide apparaisse. La composition du gaz (tous les y_i) est connue et provient des analyses chromatographiques effectuées sur le syngaz et les goudrons. La pression totale du système P est aussi connue. Les pressions de vapeur

de chaque constituant P_i^{vap} sont calculées en fonction de la température à l'aide d'une régression du type

$$\ln(P^{\text{vap}}) = a + \frac{b}{T + c} + d \ln(T) + eT^f \quad (3.5)$$

Les coefficients a à f utilisés dans les calculs sont présentés en annexe au tableau B.2 et proviennent du logiciel Hysys. Pour quelques goudrons absents de la bibliothèque de Hysys, la pression de vapeur en fonction de la température est modélisée par un diagramme de Cox tracé à partir de la température de condensation du goudron à pression atmosphérique (Felder et Rousseau, 2005). Ce diagramme de Cox, ayant l'eau comme substance de référence, est disponible à la figure B.1. L'équation qui en est obtenue est de la forme

$$P^{\text{vap}} = e (P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}})^f \quad (3.6)$$

où $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}$ est calculé en fonction de la température à l'aide de l'équation 3.5. Les coefficients e et f de l'équation 3.6 se trouvent aussi au tableau B.2.

Ainsi, les seuls inconnus du problème sont la température T et tous les x_i . En appliquant la loi de Raoult (équation 3.4) à chaque constituant du mélange, une équation par x_i inconnu est trouvée. L'équation manquante provient du bilan de masse sur le liquide où

$$\sum x_i = 1 \quad (3.7)$$

La combinaison des équations 3.4 et 3.7 mène à une équation unique devant être résolue pour trouver la solution au problème

$$\boxed{\sum \left(\frac{y_i P}{P_i^{\text{vap}}} \right) = 1} \quad (3.8)$$

Le résultat obtenu est la température T faisant en sorte que les pressions de vapeur individuelles de chaque constituant du syngaz (P_i^{vap}) permettent de respecter l'équation 3.8. Cette température T correspond au point de rosée du mélange.

Puisque ce problème est de nature itérative, il est résolu à l'aide d'un chiffrier électronique pour chaque composition de syngaz y_i et chaque pression totale P voulues.

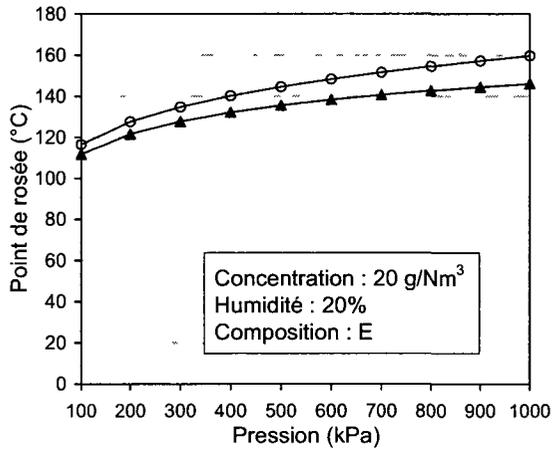
3.3.2 Validation du modèle

Une première méthode de validation du modèle de calcul de point de rosée est la comparaison de ses résultats avec ceux fournis par la version 3.0.1 du logiciel de modélisation thermodynamique Hysys. Ce logiciel permet l'utilisation de différentes méthodes de résolution. Dans le cas présent, les équations d'état de Peng-Robinson se servant de paramètres d'interaction binaires sont utilisées. La composition du syngaz est gardée constante et correspond à celle du tableau 1.1. Une composition de goudrons nominale arbitraire est également imposée et se trouve en annexe à la colonne E du tableau C.1.

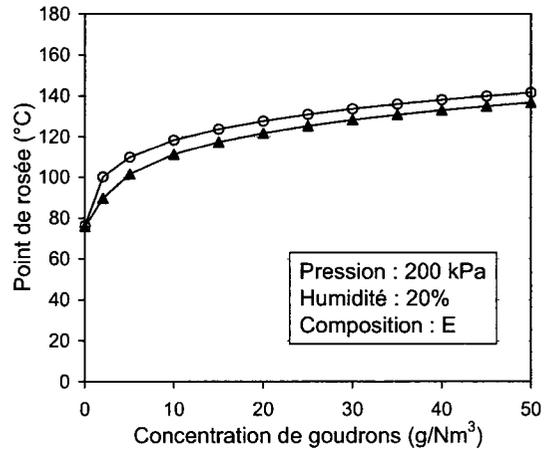
La figure 3.2 présente un résumé de la comparaison des points de rosée calculés avec le modèle et avec Hysys. La figure 3.2(a) montre que l'écart entre les deux méthodes de calculs augmente avec la pression. Ceci peut s'expliquer par le fait que Hysys introduit le facteur de compressibilité Z dans ses calculs lors de l'utilisation des équations d'état de Peng-Robinson, alors que le modèle simple suppose un comportement de gaz parfait. La figure 3.2(b) montre que l'écart entre les deux méthodes de calcul est presque constant pour des concentrations de goudrons entre 2 et 50 g/Nm³ et une composition fixe. L'effet de l'humidité dans le syngaz est illustré à la figure 3.2(c). L'écart entre le modèle et Hysys est faible à 0 et 100% d'humidité, mais atteint un maximum à environ 70%. À la figure 3.2(d), les neuf compositions de goudrons différentes du tableau C.1 sont utilisées. Dans ce cas, l'écart diminue avec l'augmentation du point de rosée.

Dans tous les cas, le modèle simple surestime la valeur du point de rosée par rapport à Hysys. Les écarts moyen et maximum sont respectivement de 7°C et 15°C. Ils peuvent s'expliquer par l'utilisation de méthodes de calcul plus complètes par Hysys, notamment avec l'utilisation des équations d'état de Peng-Robinson. Malgré ces écarts, notons que l'effet de la variation des quatre paramètres choisis sur le point de rosée est sensiblement le même pour les deux méthodes de calcul.

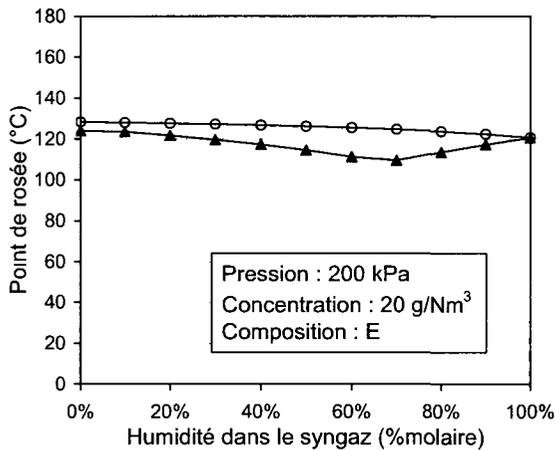
Dans un deuxième temps, le modèle est comparé à celui du *Energy research Centre of the Netherlands* (ECN, 2007). Ce dernier est très semblable au modèle utilisé dans le présent travail puisqu'il se base lui aussi sur les hypothèses des gaz parfaits et de la loi de Raoult. Par contre, il ne considère pas la présence de l'eau, ni celle du syngaz et il n'est valide qu'à pression atmosphérique. Le modèle du ECN a été validé par des mesures expérimentales et a démontré une précision de $\pm 3^\circ\text{C}$ pour des points de rosée entre 20 et 170°C (ECN, 2007; Paasen *et al.*, 2005). La figure 3.3 compare les résultats des deux



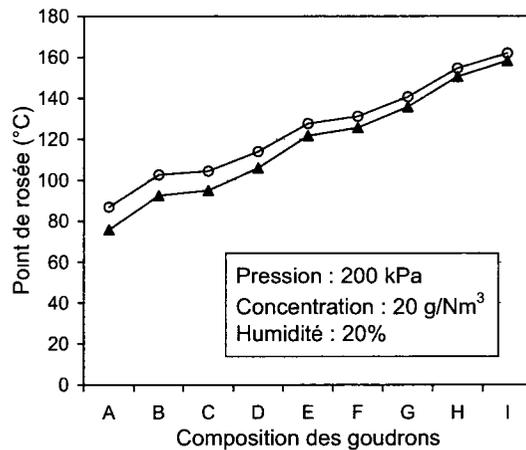
(a)



(b)



(c)



(d)

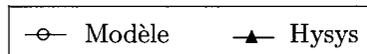


Figure 3.2 – Effet de la variation de (a) la pression, (b) la concentration de goudrons, (c) l'humidité dans le syngaz et (d) la composition des goudrons lors de la comparaison des points de rosée calculés avec le modèle simple et avec Hysys.

méthodes de calcul pour un syngaz sec. Les résultats obtenus à l'aide de Hysys sont ajoutés à cette figure à titre indicatif. À la figure 3.3(a), la concentration en goudrons est variée entre 2 et 50 g/Nm³ pour une composition fixe E, présentée en annexe au tableau C.2. À la figure 3.3(b), la comparaison est faite pour les neuf compositions de goudrons du tableau C.2 et une concentration fixe de 20 g/Nm³. Dans les deux cas, l'écart entre les deux modèles est presque constant, soit 17°C de moins pour le modèle simple que pour le modèle du ECN.

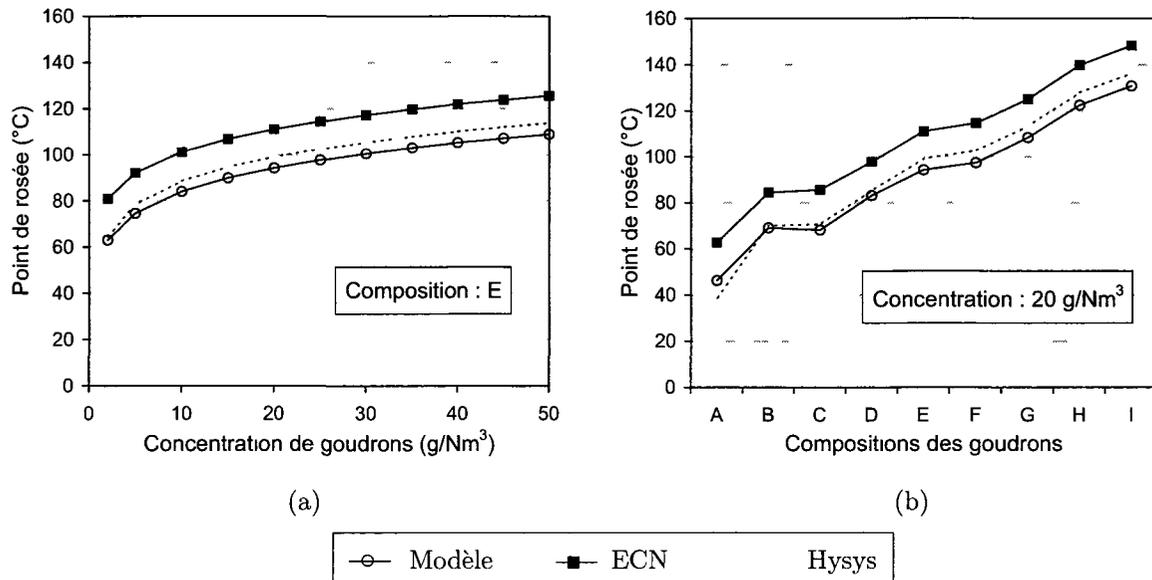


Figure 3.3 – Effet de la variation de (a) la concentration de goudrons et (b) la composition des goudrons lors de la comparaison des points de rosée calculés avec le modèle simple et avec le modèle du ECN.

En conclusion, le modèle s'avère bien suivre les tendances lors de la variation de la pression, de l'humidité du syngaz, de la concentration des goudrons ainsi que de leur composition. Toutefois, il doit être utilisé avec discernement puisqu'il peut en résulter des erreurs de calcul du point de rosée allant jusqu'à 20°C. Notons que ni Hysys, ni le modèle du ECN n'incluent la totalité des goudrons utilisés dans le modèle, mais que seulement six des 34 goudrons ne se retrouvent ni dans l'un, ni dans l'autre. La validation du modèle est donc faite pour la majorité des goudrons. Pour les six goudrons absents de Hysys et du modèle du ECN, soit le benzofurane, l'azulène, le 2-vinylnaphtalène, le 1-méthylphénanthrène, le 2,3-benzofluorène et le triphénylène, l'hypothèse est posée qu'ils peuvent être modélisés par le diagramme de Cox de la figure B.1.

3.4 Dimensionnement du récupérateur de chaleur

À partir des critères présentés au tableau 2.5 et du point de rosée des goudrons, il est possible de dimensionner le récupérateur de chaleur. Cette section présente la géométrie choisie ainsi que les calculs effectués pour ce dimensionnement. À moins que ça ne soit spécifié autrement, toutes les équations présentées sont tirées de Incropera et DeWitt (2002).

3.4.1 Sélection de la géométrie et des conditions d'opération

Selon la littérature, les problèmes d'entartrage causés par le syngaz sont d'une importance capitale pour les récupérateurs de chaleur dans les procédés de gazéification. Dans le cadre de ce projet, le choix de la géométrie et des conditions d'opération sont donc faits de façon à minimiser l'entartrage du côté du syngaz et en considérant que celui du côté du fluide d'échange n'est pas problématique.

Pour la combustion et la gazéification du charbon ou de la biomasse, la majorité des récupérateurs convectifs présentés dans la littérature sont composés de séries de tubes autour desquels passe le gaz. La géométrie choisie est donc de type tubes et calandre, tel que présenté à la figure 3.4. Toutefois, en regard des critères de minimisation de l'entartrage présentés au tableau 2.5 et des recommandations de Kilgallon *et al.* (2004), Rao *et al.* (2003) et Morcos (1989), il est décidé que le syngaz passe du côté tube dans le récupérateur. Cela permet d'abord d'uniformiser les profils de vitesse d'écoulement et de minimiser l'angle entre la trajectoire des particules et les surfaces d'échange. Aussi, cette géométrie facilite l'entretien des surfaces exposées au syngaz. En effet, en retirant l'une des deux extrémités du récupérateur, il est simple de passer une brosse à l'intérieur des tubes pour nettoyer les dépôts de contaminants. Finalement, le fait que le fluide chaud passe à l'intérieur des tubes contribue à diminuer les pertes thermiques vers l'environnement extérieur.

Le désavantage de cette géométrie est que certains fluides d'échange, comme la vapeur, doivent circuler à haute pression, ce qui nécessite une construction plus robuste puisque les tubes et la calandre doivent tous deux supporter la pression.

Pour profiter de l'effet érodant des particules dans l'enlèvement des dépôts, elles doivent avoir une vitesse suffisamment élevée. Selon la littérature, la vitesse minimum se situe entre 10 et 15 m/s (Boerrigter *et al.*, 2004; Van Der Drift et Pels, 2004). Toutefois, une vitesse plus élevée que 25 m/s pourrait éroder le métal des tubes (Chamberlain, 1982; Morcos, 1989). Les vitesses de syngaz sont donc ajustées entre 15 et 25 m/s.

3.4.2 Calculs de transfert de chaleur

Les hypothèses de calcul de transfert de chaleur sont les suivantes :

- Les pertes thermiques vers l'environnement extérieur au récupérateur sont négli-

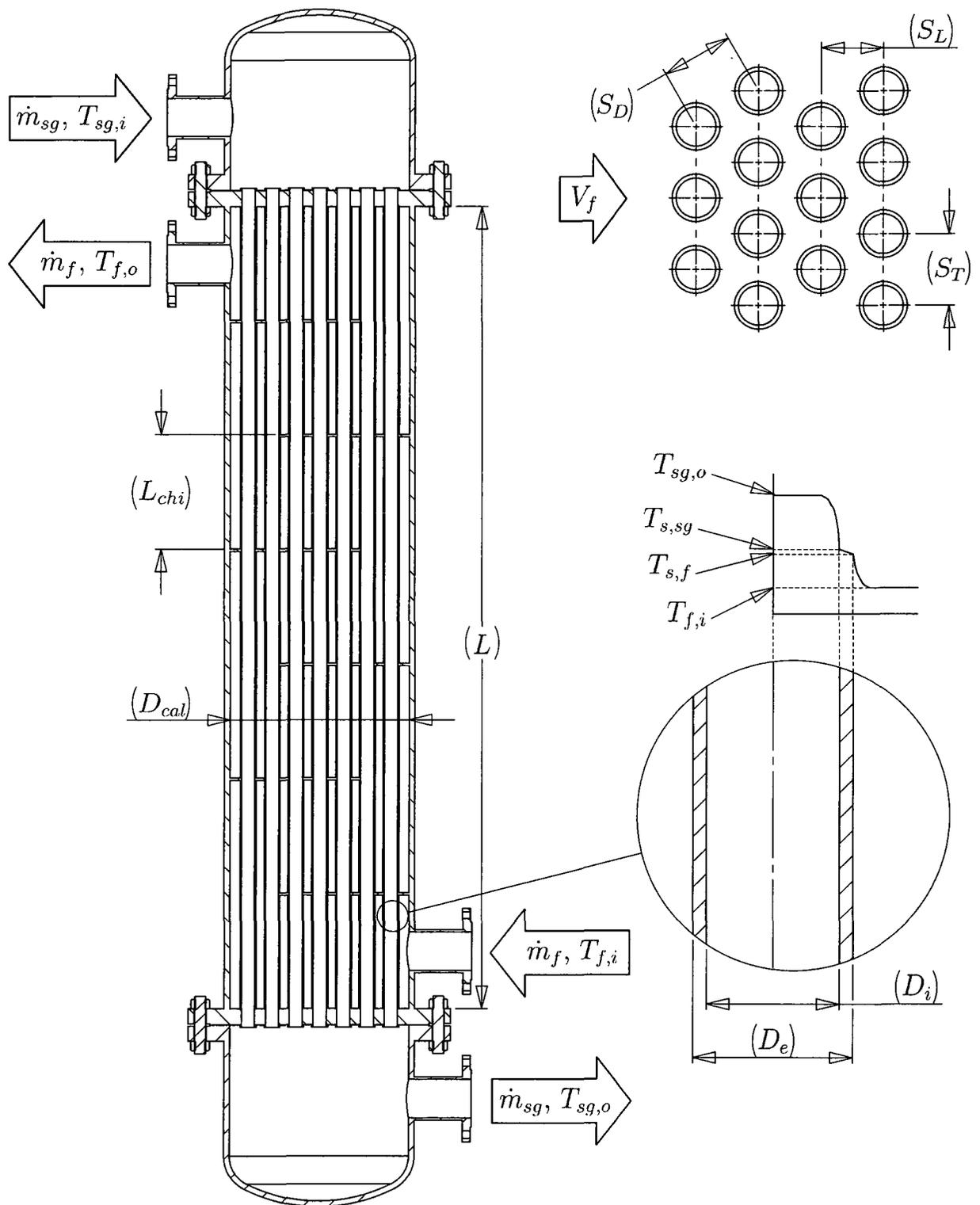


Figure 3.4 – Géométrie et dimensions du récupérateur de chaleur utilisé pour les calculs de transfert de chaleur.

geables;

- Les variations d'énergie cinétique et potentielle des fluides sont négligeables;
- Les propriétés des fluides sont constantes dans tout le récupérateur;
- Le système est en régime permanent;
- Les régimes d'écoulement dynamiques et thermiques sont complètement développés;

Le point de départ du calcul de dimensionnement du récupérateur de chaleur consiste à calculer la quantité d'énergie à extraire du syngaz. Le débit de syngaz est fixé, de même que ses températures d'entrée et de sortie. La quantité d'énergie échangée peut ainsi être calculée avec

$$q = \dot{m}_{sg} C_{p,sg} (T_{sg,i} - T_{sg,o}) \quad (3.9)$$

À l'aide de ce résultat, il est possible de trouver le débit de fluide d'échange, en fixant ses températures d'entrée et de sortie

$$\dot{m}_f = \frac{q}{C_{p,f} (T_{f,o} - T_{f,i})} \quad (3.10)$$

Ensuite, les diamètres interne et externe des tubes, le nombre de tubes, la distance entre les chicanes du côté calandre, ainsi que les distances dans l'arrangement des tubes sont choisis pour obtenir les conditions d'écoulement voulues (voir la figure 3.4). Les diamètres de tube utilisés correspondent à des dimensions de tuyaux de standard impérial se situant entre 15 et 55 mm. Aussi, comme expliqué précédemment, la vitesse du syngaz doit se situer entre 15 et 25 m/s, ce qui entraîne des écoulements turbulents pour les dimensions de tubes choisies. Les distances entre les tubes et entre les chicanes sont ajustées pour obtenir également un écoulement turbulent du côté du fluide d'échange.

Ainsi, la section d'écoulement, la vitesse d'écoulement et le nombre de Reynolds du côté syngaz sont calculés à l'aide des équations suivantes

$$S_{sg} = N \frac{\pi D_i^2}{4} \quad (3.11)$$

$$V_{sg} = \frac{\dot{m}_{sg}}{\rho_{sg} S_{sg}} \quad (3.12)$$

$$Re_{sg} = \frac{\rho_{sg} V_{sg} D_i}{\mu_{sg}} \quad (3.13)$$

Le nombre de Reynolds permet ensuite de calculer le nombre de Nusselt, pour lequel il existe plusieurs relations possibles dans le cas d'un écoulement interne turbulent. La corrélation suivante est choisie pour sa précision et sa large gamme de validité

$$Nu_{sg} = \frac{(f/8)(Re_{sg} - 1000)Pr_{sg}}{1 + 12,7(f/8)^{1/2}(Pr_{sg}^{2/3} - 1)} \quad \left[\begin{array}{l} 0,7 < Pr < 2000 \\ 3000 < Re < 5 \times 10^6 \end{array} \right] \quad (3.14)$$

Dans l'équation 3.14, toutes les propriétés sont évaluées à la température moyenne entre l'entrée et la sortie du syngaz, et le coefficient de friction est obtenu de façon itérative à l'aide de la formule de Colebrook

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -0,869 \ln \left(\frac{e/D_i}{3,7} + \frac{2,51}{Re_{sg}\sqrt{f}} \right) \quad (3.15)$$

Le coefficient de convection du côté du syngaz peut être facilement calculé à l'aide du nombre de Nusselt

$$h_{sg} = \frac{Nu_{sg}k_{sg}}{D_i} \quad (3.16)$$

Du côté du fluide d'échange, l'approche est légèrement différente puisque le nombre de Reynolds doit être calculé en fonction de la vitesse maximum de passage entre les tubes. D'abord, la section de passage du fluide est calculée comme si aucun tube n'était présent

$$S_f = L_{cha} D_{cat} \sin 45^\circ \quad (3.17)$$

Ce qui permet de trouver la vitesse maximum de passage et le nombre de Reynolds y étant associé

$$V_f = \frac{\dot{m}_f}{\rho_f S_f} \quad (3.18a)$$

$$V_{max,f} = \frac{S_T}{S_T - D_e} V_f \quad \text{si} \quad 2(S_D - D_e) > (S_T - D_e) \quad (3.18b)$$

$$V_{max,f} = \frac{S_T}{2(S_D - D_e)} V_f \quad \text{si} \quad 2(S_D - D_e) < (S_T - D_e) \quad (3.18c)$$

$$Re_{max,f} = \frac{\rho_f V_{max,f} D_e}{\mu_f} \quad (3.19)$$

Notons que pour tous les calculs effectués, les tubes sont disposés en quinconce, tel qu'illustré à la figure 3.4.

Comme dans le cas du syngaz, il existe plusieurs corrélations pour trouver le nombre de Nusselt d'un écoulement perpendiculaire à un arrangement de tubes. La suivante est choisie pour les mêmes raisons que celle du syngaz

$$Nu_f = C_2 C Re_{max,f}^m Pr_f^{0,36} \left(\frac{Pr_f}{Pr_{s,f}} \right)^{1/4} \quad \left[\begin{array}{l} 0,7 < Pr < 500 \\ 1000 < Re < 2 \times 10^6 \end{array} \right] \quad (3.20)$$

où toutes les propriétés sont évaluées à la température moyenne entre l'entrée et la sortie du fluide, sauf $Pr_{s,f}$ qui est évalué itérativement à la température moyenne entre les surfaces d'entrée et de sortie du fluide. Les facteurs C , C_2 et m sont fonction de la géométrie et proviennent de Incropera et DeWitt (2002).

Le coefficient de convection est donc

$$h_f = \frac{Nu_f k_f}{D_e} \quad (3.21)$$

L'étape suivante consiste à trouver la surface d'échange nécessaire pour respecter les variations de température fixées au départ pour les deux fluides. L'exercice est réalisé pour des échangeurs à courants parallèles et à contre-courant pour pouvoir les comparer. La différence de température moyenne logarithmique est d'abord calculée

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln(\Delta T_2 / \Delta T_1)} \quad (3.22)$$

où

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_1 = T_{sg,i} - T_{f,i} \\ \Delta T_2 = T_{sg,o} - T_{f,o} \end{array} \right\} \text{ pour un échangeur à courants parallèles} \quad (3.23a)$$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_1 = T_{sg,i} - T_{f,o} \\ \Delta T_2 = T_{sg,o} - T_{f,i} \end{array} \right\} \text{ pour un échangeur à contre-courant} \quad (3.23b)$$

Puis, le coefficient de transfert de chaleur global est calculé à l'aide de la quantité d'énergie échangée

$$UA = \frac{q}{\Delta T_{lm}} \quad (3.24)$$

Il est également possible d'exprimer le coefficient de transfert global en terme de résistances qui, dans ce cas, sont toutes en série de la façon suivante

$$\frac{1}{UA} = R_{tot} = R_{conv,sg} + R_{ent,sg} + R_{cond} + R_{ent,f} + R_{conv,f} \quad (3.25)$$

où les résistances peuvent s'exprimer comme suit

$$R_{conv,sg} = \frac{1}{h_{sg}N\pi D_i L} \quad (3.26a)$$

$$R_{ent,sg} = \frac{R''_{ent,sg}}{N\pi D_i L} \quad (3.26b)$$

$$R_{cond} = \frac{\ln(D_e/D_i)}{N2\pi k_{ai}L} \quad (3.26c)$$

$$R_{ent,sg} = \frac{R''_{ent,f}}{N\pi D_e L} \quad (3.26d)$$

$$R_{conv,sg} = \frac{1}{h_f N\pi D_e L} \quad (3.26e)$$

La combinaison des équations 3.25 et 3.26 permet de trouver la longueur des tubes du récupérateur de chaleur

$$L = \frac{UA}{N} \left[\frac{1}{h_{sg}\pi D_i} + \frac{R''_{ent,sg}}{\pi D_i} + \frac{\ln(D_e/D_i)}{2\pi k_{ai}} + \frac{R''_{ent,f}}{\pi D_e} + \frac{1}{h_f\pi D_e} \right] \quad (3.27)$$

La surface totale d'échange, pour le diamètre moyen des tubes est donc

$$A = N\pi \left(\frac{D_i + D_e}{2} \right) L \quad (3.28)$$

Maintenant que les dimensions du récupérateur de chaleur sont complètement fixées, il est possible de trouver la variation de température axiale aux deux extrémités d'un tube. Ce calcul permet de déterminer le point le plus froid avec lequel le syngaz peut être en contact, de même que le point le plus chaud avec lequel le fluide d'échange peut être en contact. Pour ce calcul, aucune résistance d'entartrage n'est introduite, ce qui représente le pire cas pour les deux fluides.

Pour l'extrémité froide d'un tube d'échangeur à contre-courant, tel que représenté à la figure 3.4, les températures axiales sont

$$T_{s,f} = T_{f,i} + \left(\frac{T_{sg,o} - T_{f,i}}{R_{tot}} \right) R_{conv,f} \quad (3.29a)$$

$$T_{s,sg} = T_{sg,o} - \left(\frac{T_{sg,o} - T_{f,i}}{R_{tot}} \right) R_{conv,sg} \quad (3.29b)$$

Le même calcul est répété pour l'extrémité chaude d'un tube de l'échangeur à contre-courant, ainsi que pour les deux extrémités d'un tube d'échangeur à courants parallèles.

Chapitre 4

Résultats et discussion

Pour chacun des objectifs spécifiques énoncés à la section 1.3, des résultats sont obtenus et présentés dans ce chapitre du mémoire. D'abord, les résultats de la caractérisation des goudrons et des particules échantillonnés sont respectivement présentés aux sections 4.1 et 4.2. La section 4.3 présente ensuite l'effet de la variation de plusieurs conditions d'opération sur le dimensionnement et les risques d'entartrage du récupérateur de chaleur. Finalement, la section 4.4 propose un dimensionnement de récupérateur adapté à l'usine pilote d'Enerkem.

4.1 Analyse des goudrons

L'analyse des goudrons échantillonnés a permis non seulement d'obtenir de l'information sur leur concentration et leur composition, mais également sur leur point de rosé et leur température de solidification. Ces résultats sont présentés dans cette section du mémoire.

4.1.1 Concentration de goudrons

Le volume total d'isopropanol recueilli dans les bouteilles, le lavage de la tuyauterie et l'extraction à l'aide du Soxhlet est de 891 ± 6 ml. Les $100,0 \pm 0,5$ ml de cette solution qui ont été distillés à l'aide de l'évaporateur rotatif ont donné 701 ± 2 mg de goudrons. Puisque le volume total de syngaz sec échantillonné est de $0,2972 \pm 0,0002$ Nm³, la concentration de goudrons dans le syngaz sec au point d'échantillonnage est de $21,0 \pm 0,3$ g/Nm³, ce qui correspond à 27 g de goudrons par kilogramme de matière première sèche.

Ce résultat est conforme aux concentrations de goudrons mesurées dans la littérature, qui se situent généralement entre 1 et 50 g/Nm³ pour la gazéification de biomasse en lit fluidisé (Milne *et al.*, 1998). Par contre, la moyenne pour ce type de gazogène se trouve

à environ 10 g/Nm^3 , ce qui est inférieur à la concentration mesurée chez Enerkem. Cet écart est principalement attribuable à la faible température dans le haut de gazogène, qui s'est maintenue entre 570 et 680°C pendant toute la période d'échantillonnage. L'ajout d'agent oxydant dans le haut du gazogène aurait permis d'en augmenter la température pour ainsi détruire une grande partie des goudrons générés. Toutefois, même si le procédé d'Enerkem serait en mesure de produire un syngaz contenant moins de $21,0 \text{ g/Nm}^3$ de goudrons, cette concentration sera utilisée pour la plupart des calculs dans le cadre de ce projet puisqu'elle représente le pire cas.

4.1.2 Composition des goudrons

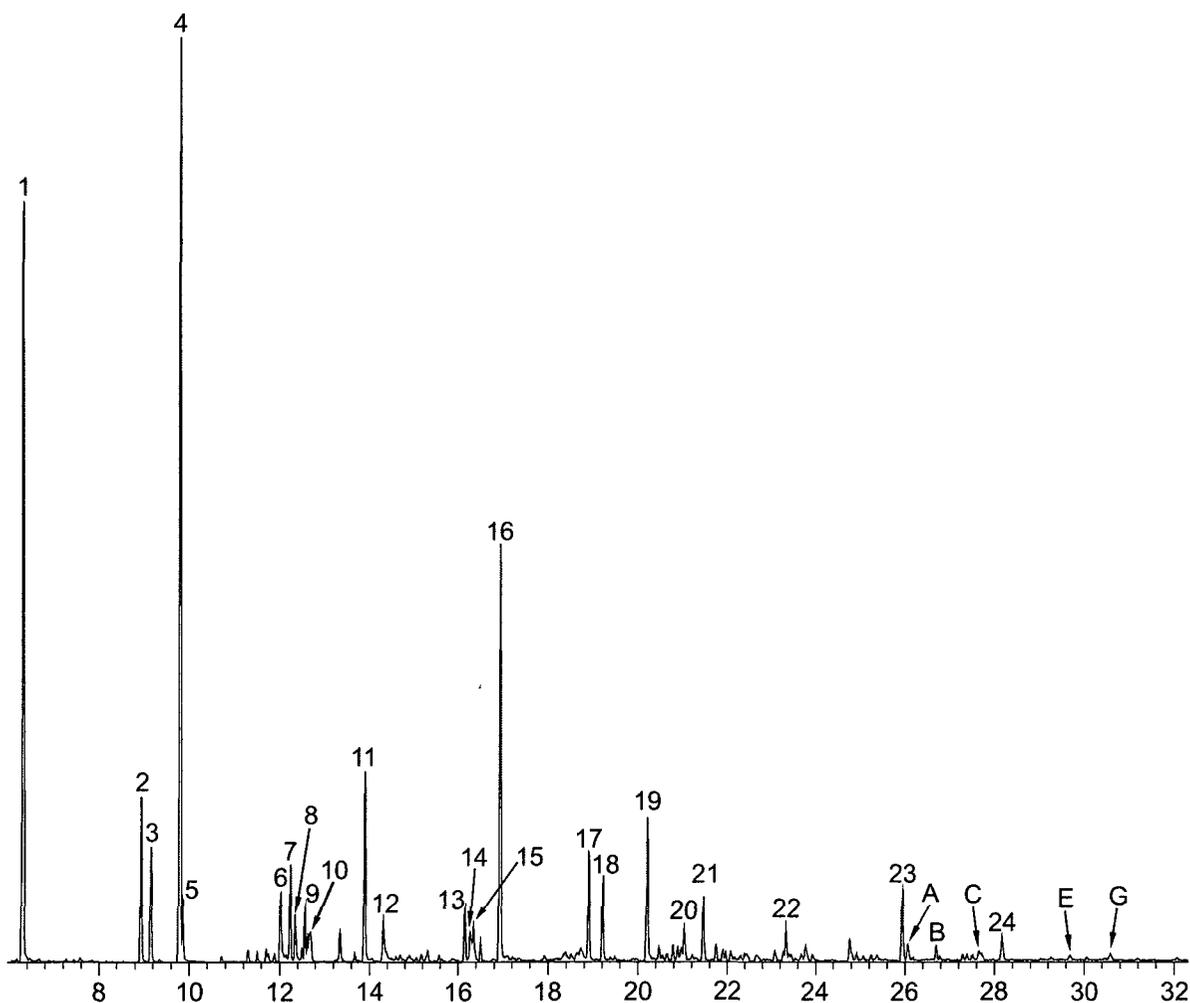


Figure 4.1 – Composition des goudrons obtenue à l'aide du chromatographe n°1.

Les analyses obtenues à l'aide des deux GC-MS sont disponibles aux figures 4.1 et

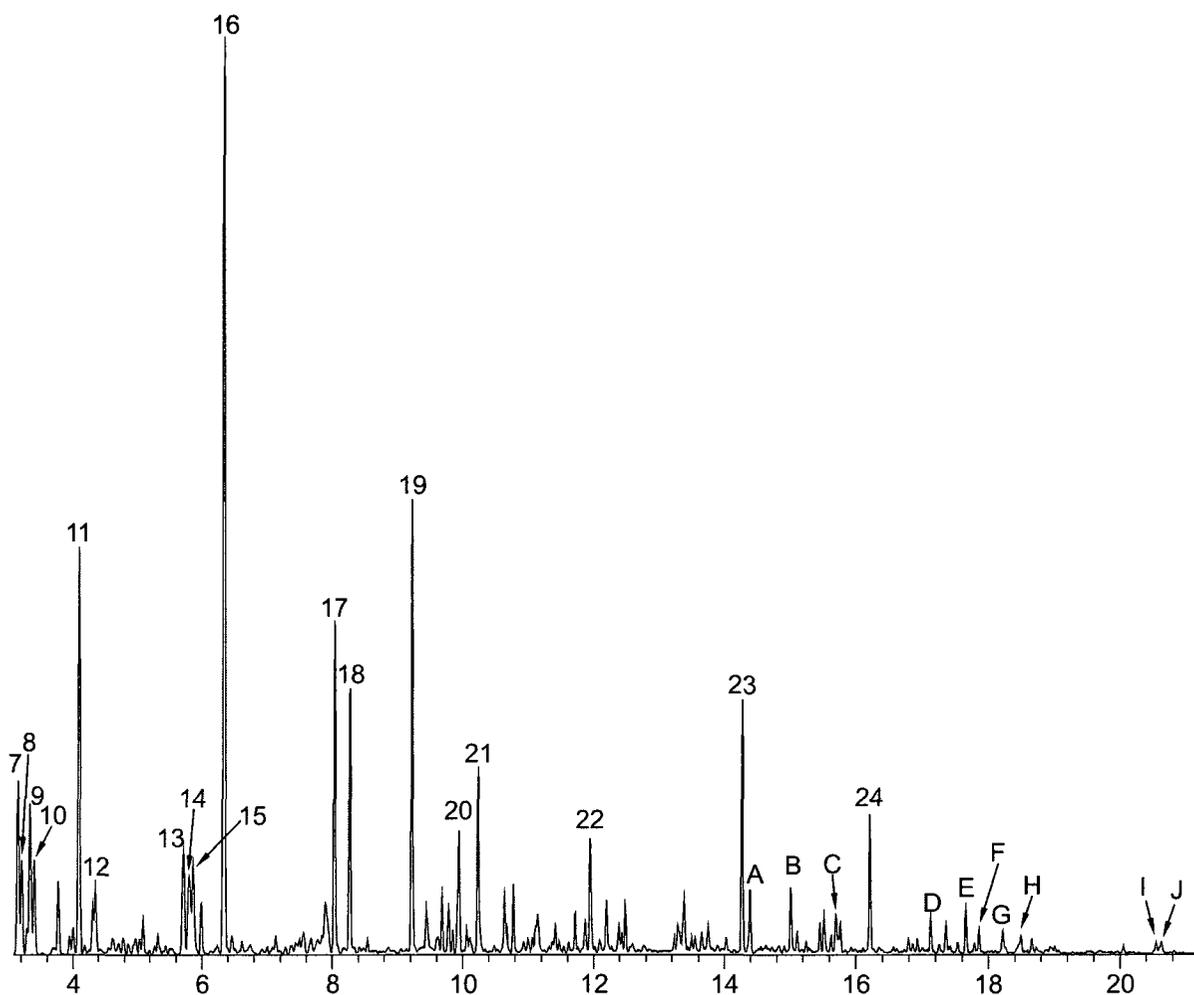


Figure 4.2 – Composition des goudrons obtenue à l'aide du chromatographe n°2.

4.2 et les goudrons correspondants à chacun de leurs pics sont identifiés au tableau 4.1. Les deux appareils fournissent des résultats semblables, mais complémentaires. Les pics portant le même numéro sur les figures 4.1 et 4.2 ont été identifiés de la même façon par les deux spectromètres de masse. Toutefois, certains pics présents sur une figure sont absents de l'autre et vice-versa. Ceci est dû aux différences dans les températures d'analyse pour chaque GC-MS. Les chromatographes n°1 et n°2 ont respectivement des températures initiales d'analyse de 70°C et 100°C, ce qui fait que les pics du toluène (pic n°1) jusqu'au phénol (pic n°6) ne sont pas présents à la figure 4.2. De plus, la température finale d'analyse du chromatographe n°2 est de 325°C alors que celle du n°1 est limitée à 270°C, ce qui explique pourquoi certains goudrons plus lourds sont présents à la figure 4.2, mais pas à la figure 4.1.

Tableau 4.1 – Identification des goudrons des chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2.

n° Pic	Nom	n° Pic	Nom	n° Pic	Nom
1	Toluène	13	2-Méthylindène	A	Anthracène
2	Éthylbenzène	14	1-Méthylindène	B	1-Phénylnaphtalène
3	m/p-Xylène	15	Azulène	C	1-Méthylphénanthrène
4	Styrène	16	Naphtalène	D	Fluoranthène
5	o-Xylène	17	2-Méthylnaphtalène	E	Pyrène
6	Phénol	18	1-Méthylnaphtalène	F	m-Terphényle
7	α -Méthylstyrène	19	Biphényle	G	p-Terphényle
8	Benzonitrile	20	2-Vinylnaphtalène	H	2,3-Benzofluorène
9	3-Méthylstyrène	21	Acénaphtylène	I	Triphénylène
10	Benzofurane	22	Fluorène	J	Chrysène
11	Indène	23	Phénanthrène		
12	Acétophénone	24	2-Phénylnaphtalène		

Le nombre de substances différentes identifiées par les analyses chromatographiques est trop important pour qu'elles soient toutes incluses dans le calcul de point de rosée. Parmi la centaine de pics détectés, les 24 ayant les plus grandes surfaces sont d'abord considérés et sont identifiés par des chiffres. Ensuite, puisque les goudrons lourds ont beaucoup d'impact sur le point de rosée même lorsqu'ils sont présents en faible concentration (voir la figure 2.3), les 10 goudrons lourds les plus abondants sont ajoutés. Ceux-ci sont identifiés par des lettres. Les propriétés et structures moléculaires de ces 34 goudrons sont respectivement disponibles en annexe aux tableaux B.1 et B.3. Comme présenté dans la méthodologie, il est supposé que la surface relative des pics de ces goudrons est directement proportionnelle à leur concentration massique. En combinant les résultats des figures 4.1 et 4.2, il est possible de calculer les surfaces relatives de chacun des 34 pics. Ces valeurs sont disponibles en annexe à la dernière colonne du tableau C.3. Cette composition nominale est utilisée pour tous les calculs subséquents de point de rosée. Le tableau C.3 contient également une comparaison des surfaces des 23 pics communs aux deux figures. Cette comparaison permet de vérifier si les deux appareils fournissent des résultats similaires. C'est le cas puisque les surfaces respectives de ces 23 pics diffèrent en moyenne de 0,7% et au maximum de 2,5%.

Il est important de souligner que la masse molaire des goudrons détectés par les chromatographes est limitée par la température de leur four. Dans le cas présent, les goudrons les plus lourds détectés sont le triphénylène et le chrysène, qui ont une masse molaire

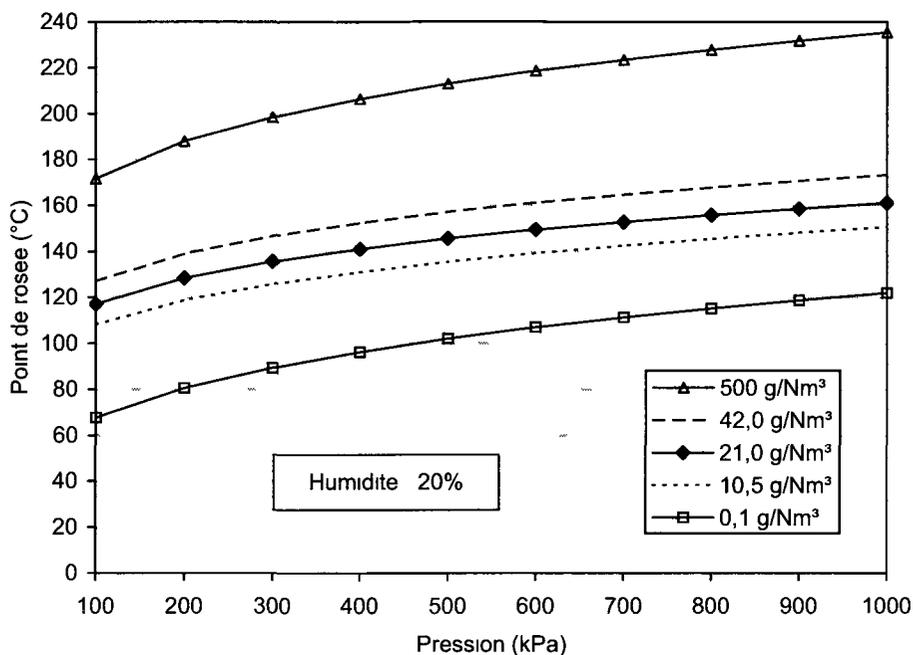
de 228 g/mol. Selon la littérature, certains goudrons plus lourds peuvent être présents, mais se retrouvent généralement en faible quantité (Milne *et al.*, 1998; Oesch *et al.*, 1996; Paasen et Kiel, 2004a).

La composition des goudrons obtenue concorde avec la classification proposée par Evans et Milne (1996) pour des conditions d'opération similaires. C'est-à-dire que, pour une température de gazéification de 690°C, les goudrons secondaires sont ceux présents en plus grande proportion, alors que les goudrons tertiaires alkyles commencent à apparaître. Toutefois, selon la figure 2.1, il devrait y avoir une certaine proportion de goudrons primaires et aucun goudron tertiaire condensable, ce qui n'est pas le cas. Cette différence peut être expliquée par un temps de résidence de 5 s chez Enerkem, par rapport à celui de la figure 2.1 qui n'est que de 300 ms. L'augmentation du temps de résidence a pour effet de diminuer la concentration des goudrons légers (primaires) et d'augmenter celle des goudrons lourds (tertiaires), tel qu'observé par Paasen et Kiel (2004a).

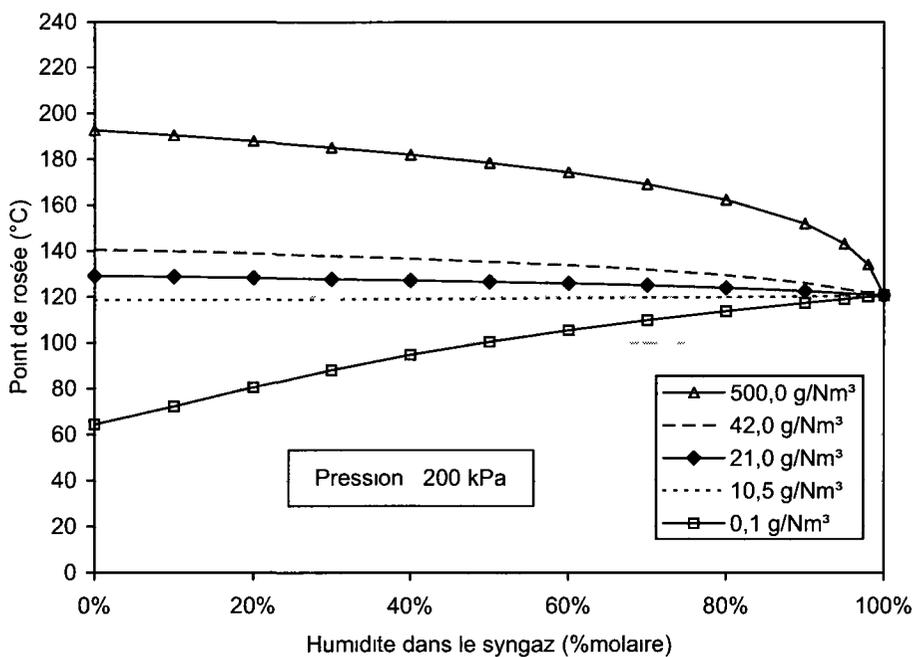
4.1.3 Point de rosée

La concentration de 21,0 g/Nm³ obtenue par gravimétrie, ainsi que la composition issue de la combinaison des figures 4.1 et 4.2 (voir tableau C.3) permettent de calculer le point de rosée du syngaz en faisant varier différents paramètres. La figure 4.3 présente l'effet de la pression et de l'humidité dans le syngaz sur le point de rosée. Comme expliquée dans la méthodologie, une certaine erreur est introduite dans le calcul de la composition des goudrons par l'hypothèse de facteurs de réponse unitaires pour tous les pics des chromatogrammes. Les références citées à la section 3.2.2 permettent de supposer que l'erreur maximum commise sur la concentration individuelle de chaque goudron se situe entre un facteur de 0,5 et 2,0. Une méthode conservatrice pour tenir compte de ces incertitudes consiste donc à doubler, ou diviser par deux, la concentration de tous les goudrons à la fois, et de vérifier l'impact sur le point de rosée. Cette marge d'erreur est illustrée à la figure 4.3 par les courbes en pointillés, qui se retrouvent de part et d'autre de la courbe à la concentration nominale de 21,0 g/Nm³. Deux autres courbes, à 0,1 et 500,0 g/Nm³, sont également ajoutées à la figure pour illustrer l'effet de la concentration de goudrons.

La figure 4.3(a) montre l'effet de la pression sur le point de rosée pour du syngaz contenant 20% d'humidité. Comme l'illustre la pente des cinq courbes, l'impact de la variation de pression est légèrement plus grand à basse pression qu'à haute pression. Pour la concentration nominale, les points de rosée à 100 et 1000 kPa sont respectivement de



(a)



(b)

Figure 4.3 – Effet de la variation de (a) la pression et de (b) l’humidité dans le syngaz sur le point de rosée calculé à l’aide de la composition issue de la combinaison des figures 4.1 et 4.2.

117°C et 161°C, ce qui souligne l'importance de considérer la pression lors de la sélection des températures d'opération d'un récupérateur de chaleur pour du syngaz contenant des goudrons. L'erreur maximum provenant des incertitudes sur la composition est presque constante et varie de $\pm 10^\circ\text{C}$ à 100 kPa, jusqu'à $\pm 12^\circ\text{C}$ à 1000 kPa. Par rapport à la concentration nominale, les points de rosée à 0,1 et 500,0 g/Nm³ suivent une tendance semblable en fonction de la pression, mais sont décalés puisqu'une augmentation de la quantité de goudrons dans le syngaz est nécessairement associée à une augmentation du point de rosée.

La figure 4.3(b) montre l'effet de l'humidité dans le syngaz sur le point de rosée pour un système à 200 kPa. Soulignons une fois de plus que les concentrations de goudrons utilisées sont en g/Nm³ de syngaz sec, ce qui implique que la concentration de goudrons diminue lorsque l'humidité du syngaz augmente. Pour la concentration nominale, l'influence de l'humidité du syngaz sur le point de rosée est faible, même en la faisant varier de 0 à 100%. Par contre, l'effet de l'humidité est plus marqué pour les concentrations de goudrons de 0,1 et 500,0 g/Nm³. En fait, pour une pression donnée, le point de rosée à 100% d'humidité est indépendant des goudrons puisque le gaz n'est alors composé que de vapeur d'eau. Cette extrémité de la courbe est donc fixe, peu importe les caractéristiques des goudrons. Toutefois, plus le taux d'humidité diminue, plus le point de rosée est influencé par la concentration et la composition des goudrons. L'impact de l'humidité du syngaz sur le point de rosée est donc faible pour les concentration et composition de goudrons échantillonnés chez Enerkem, mais cette situation pourrait être différente pour d'autres systèmes, d'autres conditions d'opération ou d'autres matières premières. À la concentration nominale, l'erreur maximum provenant des incertitudes sur la composition est de $\pm 11^\circ\text{C}$ à 0% d'humidité et complètement nulle à 100% d'humidité.

À la figure 4.4, la composition nominale du tableau C.3 est décomposée en chacun des goudrons qui la constituent. La concentration individuelle des 34 goudrons est calculée. Le premier point de la courbe correspond au point de rosée de la partie des goudrons composée de l'éthylbenzène seulement. Les autres goudrons sont ensuite ajoutés un à un, du plus léger au plus lourd, jusqu'à atteindre 100% de la masse de goudron dans le syngaz, soit 21,0 g/Nm³. La figure illustre bien le fait que les goudrons n'ont pas tous la même importance pour le point de rosée. Par exemple, même s'ils constituent 61% de la masse totale, les goudrons à 1 cycle ne sont responsables que de 32% du point de rosée. À l'opposé, les goudrons à 4 cycles ne représentent qu'environ 1% de la masse, mais contribuent pour

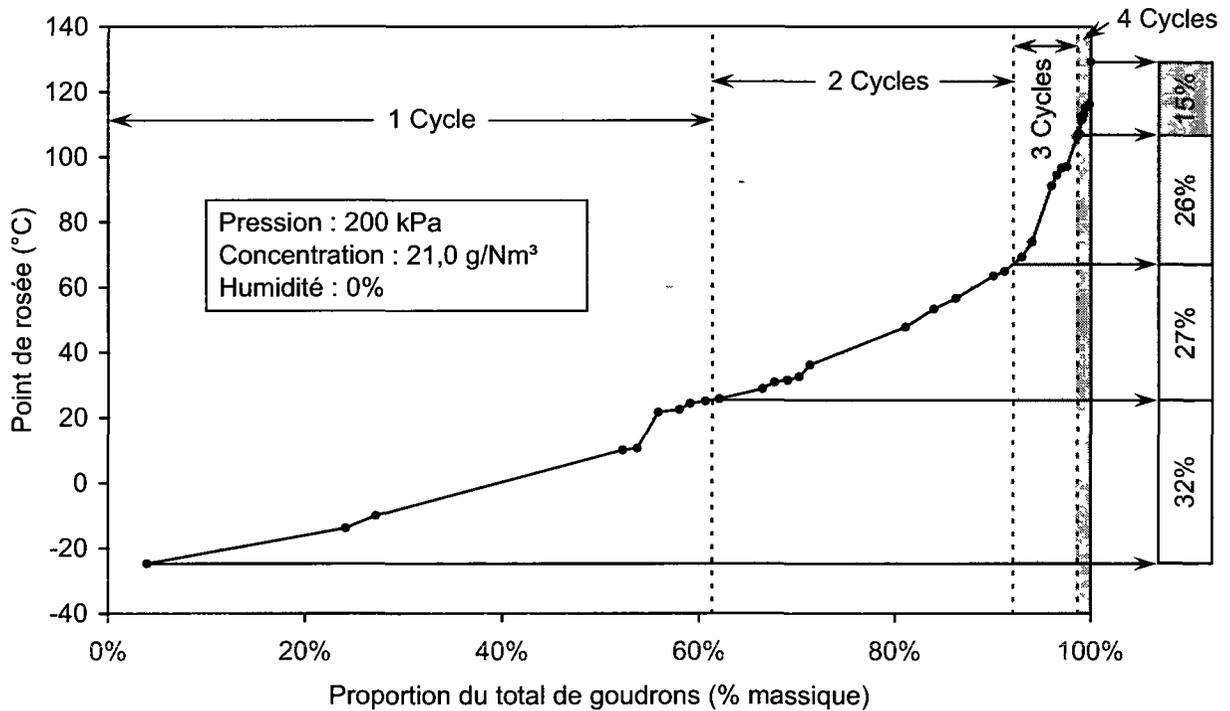


Figure 4.4 – Importance relative de chaque goudron sur le point de rosée en fonction de leur masse molaire.

15% du point de rosée. Il est donc très important de considérer les goudrons lourds lors du calcul de point de rosée, même s'ils se retrouvent en faible quantité. Ainsi, la présence de goudrons plus lourds que ceux détectés par les chromatographes pourrait avoir un certain impact sur le point de rosée. Selon Paasen et Kiel (2004a), cet impact est de l'ordre de 15%. Il faut donc considérer que les résultats de calcul de point de rosée sont en général sous-évalués.

Le tableau 4.2 présente le calcul de point de rosée pour le cas particulier des conditions de gazéification d'Energkem. Le point de rosée obtenu à partir du modèle est de 123°C. Les trois sources d'erreur présentées précédemment permettent d'ajuster ce point de rosée selon des cas optimiste, réaliste et pessimiste. Tout d'abord, le modèle peut commettre une erreur de calcul liée à la précision des régressions des pressions de vapeur en fonction de la température, ainsi qu'aux hypothèses de calcul comme celles des gaz parfaits ou du liquide idéal. Cette source d'erreur est quantifiée à la section 3.3.2. Pour les conditions du tableau 4.2, Hysys et le modèle du ECN prévoient respectivement que le modèle simple surévalue de 6°C ou sous-évalue de 17°C le point de rosée. Ensuite, une erreur sur la proportion de chaque goudron détecté peut être introduite par l'hypothèse de facteurs de réponse

unitaires sur les chromatogrammes. Selon la figure 4.3, cette deuxième source d'erreur est de $\pm 10^{\circ}\text{C}$. Puisque les deux premières causes d'erreur peuvent alternativement prendre une valeur négative ou positive, elles sont fixées comme nulles dans le cas réaliste. La troisième source d'erreur provient des limites de température des fours des chromatographes, qui font que les goudrons les plus lourds ne sont pas détectés. Paasen et Kiel (2004a) évaluent cette erreur à environ 25°C . Ainsi, le point de rosée du syngaz produit chez Enerkem à partir de RSU se situe entre 132 et 175°C . Pour être sécuritaire dans le choix des conditions d'opération du récupérateur de chaleur, aucune des surfaces en contact avec les goudrons ne devrait donc descendre sous 175°C .

Tableau 4.2 – Détermination du point de rosée du syngaz d'Enerkem en fonction des trois principales sources d'erreur du calcul.

		Cas optimiste	Cas réaliste	Cas pessimiste	
Conditions de calcul	Pression	150 kPa			
	Humidité du syngaz	20%			
	Concentration de goudrons	21,0 g/Nm ³			
	Composition des goudrons	Voir tableau C.3			
	Point de rosée selon le modèle	123°C			
Correction à apporter au point de rosée	Erreur de calcul du modèle	Selon Hysys ¹	-6°C	-	
		Selon le ECN ²	-	-	
	Erreur maximum due à l'incertitude sur la composition ³		-10°C	-	+10°C
	Erreur due à la présence de goudrons lourds non-détectés par le chromatographe ⁴		+25°C	+25°C	+25°C
Point de rosée corrigé		132°C	148°C	175°C	

¹ Voir la figure 3.2

³ Voir la figure 4.3

² Voir la figure 3.3

⁴ Approximation selon Paasen et Kiel (2004a)

4.1.4 Température de solidification

Avec l'utilisation du modèle de calcul de point de rosée, il est supposé que, lors du refroidissement du syngaz, les goudrons se condensent sous la forme d'un liquide idéal. Cette hypothèse n'est acceptable que si la température est plus élevée que la tempéra-

ture de solidification de chacun des goudrons. Pour éviter l'entartrage du récupérateur de chaleur, un deuxième critère de température doit donc être respecté en plus du point de rosée : le syngaz ne doit pas être refroidi sous la température de solidification individuelle d'aucun des goudrons. Selon le tableau B.1, le goudron détecté ayant la température de solidification la plus élevée est le chrysène, à 253°C. Puisque cette température est plus élevée que le point de rosée maximum de 175°C calculé précédemment, c'est elle qui doit déterminer les conditions d'opération du récupérateur de chaleur.

4.2 Analyse des particules

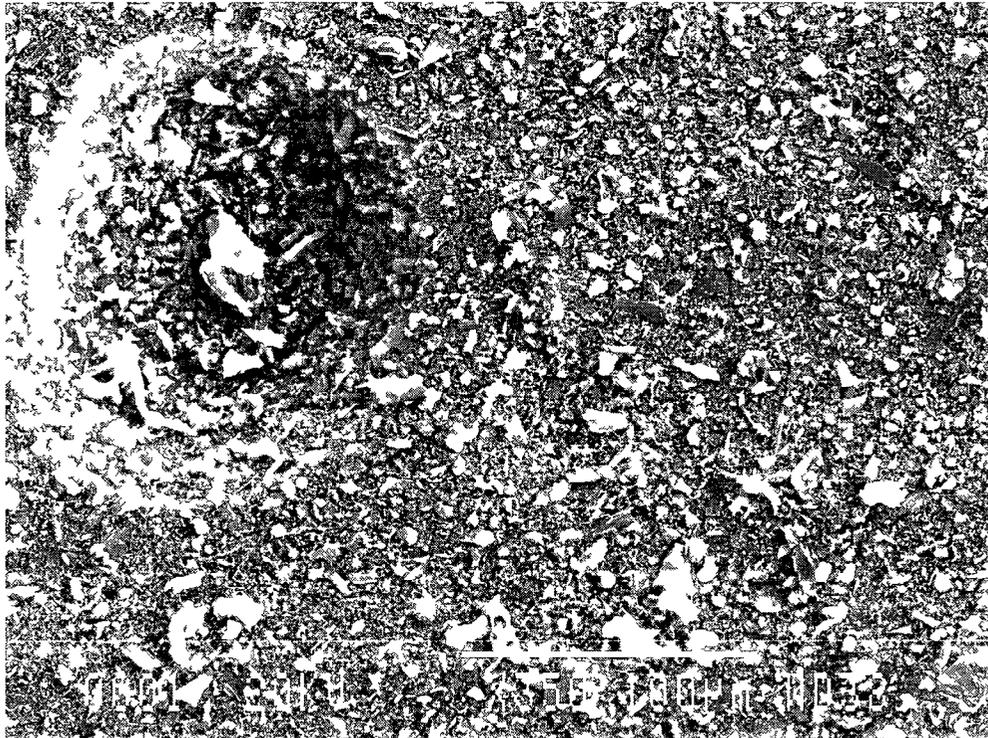
L'analyse des particules échantillonnées a permis d'obtenir de l'information sur leur concentration, leur granulométrie et leur composition. Ces résultats sont présentés dans cette section du mémoire.

4.2.1 Concentration de particules

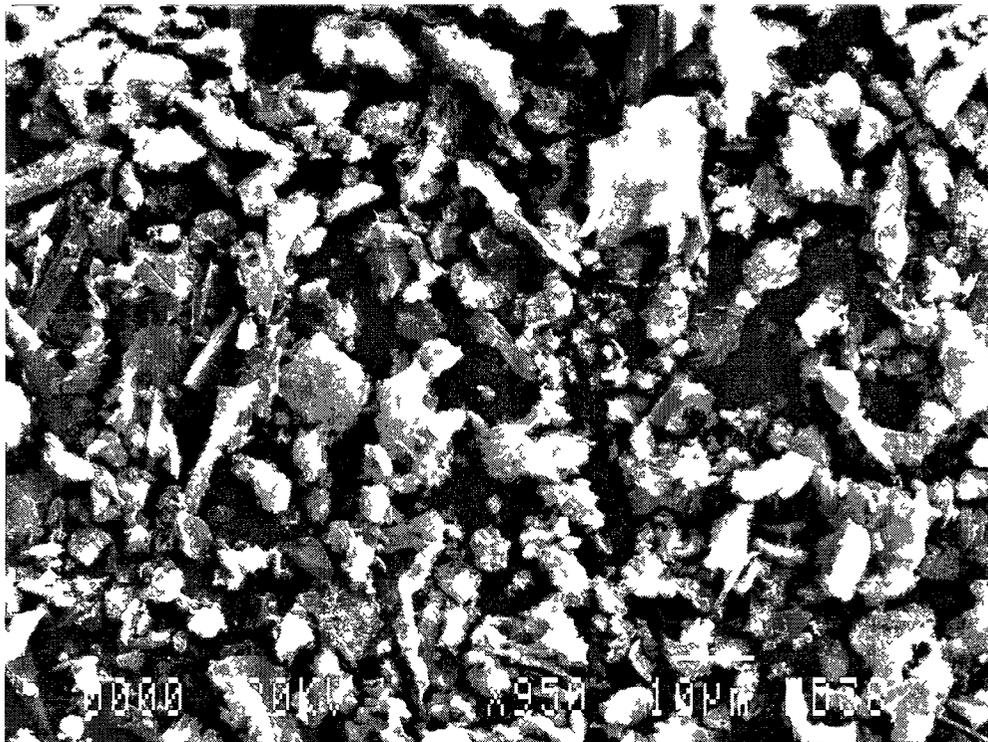
La masse de particules recueillie dans le filtre de type *thumble* est de 4755 ± 7 mg. Puisque le volume total de syngaz sec échantillonné est de $0,2972 \pm 0,0002$ Nm³, la concentration de particules dans le syngaz au point d'échantillonnage est de $16,00 \pm 0,04$ g/Nm³. Il est important de mentionner que, puisque le caractère isocinétique de l'échantillonnage est contrôlé manuellement à l'aide d'une valve à pointeau et d'un lecteur de pression différentielle, il est possible que cette valeur ne soit pas aussi précise que $\pm 0,04$ g/Nm³.

4.2.2 Granulométrie des particules

La figure 4.5 présente des photos des particules échantillonnées, prises à l'aide d'un microscope électronique à balayage à des grossissements de 350X et 950X. La majorité des particules photographiées ont des tailles se situant entre 1 et 25 μ m. Selon Boerrigter *et al.* (2004) ainsi que Van Der Drift et Pels (2004), ces dimensions sont trop faibles pour avoir un effet érodant bénéfique sur l'entartrage du récupérateur de chaleur, puisqu'ils suggèrent d'avoir un minimum de 1 g/Nm³ de particules d'au moins 50 μ m. Pour profiter de l'érosion, la vitesse du syngaz pourrait être augmentée, ou le récupérateur pourrait être placé avant les cyclones pour que les concentrations de particules grossières soient plus élevées.



(a)



(b)

Figure 4 5 – Photos des particules prises à l'aide d'un MEB à des grossissements de (a) 350X et (b) 950X

4.2.3 Composition des particules

La figure 4.6 présente une analyse par dispersion d'énergie effectuée à partir de la photo des particules de la figure 4.5(b). L'analyse obtenue à partir de la figure 4.5(a) est très semblable. Cette méthode d'analyse est semi-quantitative. Sans en spécifier la concentration précise, elle permet donc de voir que la silice et le calcium se retrouvent en grande quantité. Soulignons aussi la présence de potassium, un élément important des sels les plus susceptibles de fondre et de s'agglomérer aux parois du récupérateur.

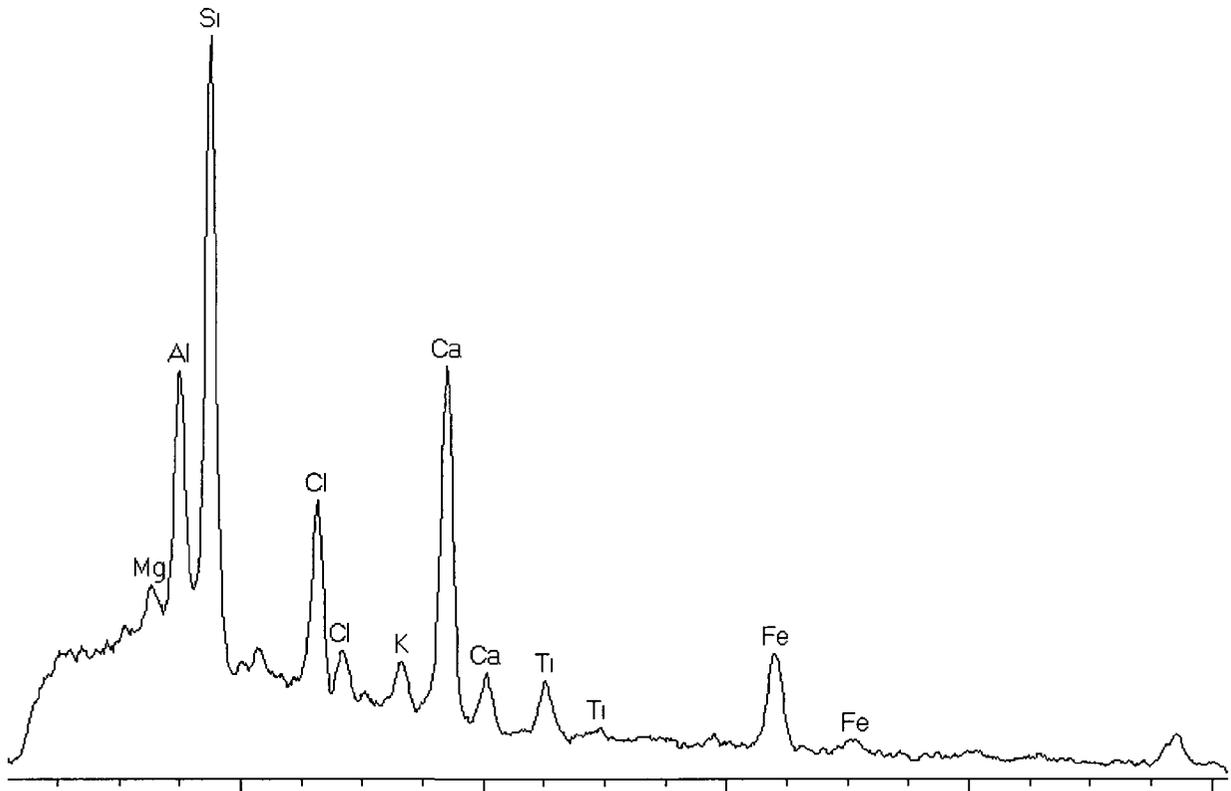


Figure 4.6 – Analyse par dispersion d'énergie des particules, effectuée à l'aide d'un MEB.

4.3 Effet des conditions d'opération sur le récupérateur de chaleur

À l'aide des calculs présentés à la section 3.4, il est possible de dimensionner le récupérateur de chaleur en faisant varier différents paramètres. Deux résultats de ces calculs sont particulièrement intéressants et font l'objet de la présente section. Le premier correspond à la surface d'échange nécessaire au transfert de chaleur, obtenue à l'aide de l'équation

3.28. Elle permet d'évaluer la taille du récupérateur. Le second correspond au point le plus froid avec lequel le syngaz peut entrer en contact, obtenu à l'aide de l'équation 3.29. Pour éviter l'entartrage par les goudrons, cette température devrait être supérieure à 253°C, tel qu'expliqué à la section 4.1.4.

L'effet des températures d'entrée et de sortie, de la pression ainsi que de la vitesse d'écoulement du syngaz et du fluide d'échange est exposé. L'influence du diamètre des tubes est également montrée. Pour tous ces paramètres, les calculs sont effectués pour quatre fluides d'échange différents : l'air, l'eau, la vapeur et l'huile thermique. Le tableau 4.3 présente le dimensionnement typique de récupérateurs de chaleur pour ces quatre fluides. Les valeurs qu'il contient servent de point de référence pour les calculs de cette section.

Le débit de syngaz correspond à une valeur représentative de l'usine pilote d'Energem, soit 250 Nm³/h. Ses températures d'entrée et de sortie sont respectivement fixées à 750 et 350°C et sa vitesse moyenne est choisie entre 15 et 25 m/s, soit 21,6 m/s. L'air entre à température ambiante et légèrement pressurisé, pour permettre par exemple d'être ensuite injecté dans le gazogène. L'eau entre également à température ambiante, mais à pression atmosphérique, ce qui force sa température de sortie à être inférieure à 100°C pour qu'elle reste liquide. La vapeur est à une pression de 2000 kPa et entre à sa température de saturation, soit 213°C. Les températures d'entrée et de sortie de l'huile thermique sont respectivement choisies pour avoir une viscosité suffisamment basse et pour éviter de dépasser son point d'ébullition, soit 250 et 300°C.

Le cas d'un évaporateur qui produirait de la vapeur saturée ou surchauffée à partir d'une entrée d'eau chaude n'est pas étudié dans le cadre de ce projet.

Il est intéressant de noter l'emplacement du point froid vu par le syngaz pour chacun des fluides. Évidemment, pour un récupérateur à contre-courant, le point froid se situe toujours à l'extrémité froide des tubes. Par contre, dans le cas de courants parallèles, le point froid peut alternativement se trouver à l'extrémité entrante, comme pour l'air et l'eau, ou à l'extrémité sortante, comme pour la vapeur et l'huile thermique. La position du point froid est fonction de plusieurs paramètres qui sont expliqués plus loin dans le texte.

Tableau 4.3 – Dimensionnement typique de récupérateurs de chaleur pour quatre fluides d'échange différents.

		Air	Eau	Vapeur	Huile thermique ²
Syngaz ¹	P_{sg} (kPa)	150			
	$T_{sg,i}$ (°C)	750			
	$T_{sg,o}$ (°C)	350			
	\dot{m}_{sg} (kg/h)	304 (250 Nm ³ /h)			
	V_{sg} (m/s)	21,6			
	Re_{sg} (-)	$8,25 \times 10^3$			
	h_{sg} (m/s)	89			
	$R''_{ent,sg}$ (m ² ·K/W)	0			
	D_i (mm)	21			
	Fluide d'échange	P_f (kPa)	200	100	2000
$T_{f,i}$ (°C)		25	25	213	250
$T_{f,o}$ (°C)		300	75	300	300
\dot{m}_f (kg/h)		657	848	983	1646
$V_{max,f}$ (m/s)		11,30	0,04	3,08	0,05
$Re_{max,f}$ (-)		$1,94 \times 10^4$	$1,91 \times 10^3$	$3,96 \times 10^4$	$2,76 \times 10^3$
h_f (m/s)		140	1309	290	382
L_{chi} (mm)		250	150	250	250
$R''_{ent,f}$ (m ² ·K/W)		0			
D_o (mm)		27			
D_{cal} (mm)		191			
S_T (mm)		38			
S_D (mm)		38			
N (tubes)		19			
q (kW)		50,9			
k_{ai} (W/m·K)		19,8			
Contre-courant	L (m)	1,79	1,01	2,17	2,34
	A (m ²)	2,55	1,44	3,08	3,32
	$T_{s,sg}$ à l'extrémité chaude (°C)	452	116	391	373
	$T_{s,sg}$ à l'extrémité froide (°C)	135	45	241	266
Courants parallèles	L (m)	2,73	1,05	2,78	2,79
	A (m ²)	3,88	1,48	3,95	3,96
	$T_{s,sg}$ à l'extrémité entrante (°C)	270	69	322	332
	$T_{s,sg}$ à l'extrémité sortante (°C)	317	92	310	308

¹ Les propriétés du syngaz sont évaluées pour une composition correspondant à celle du tableau 1.1, avec 20% d'humidité.

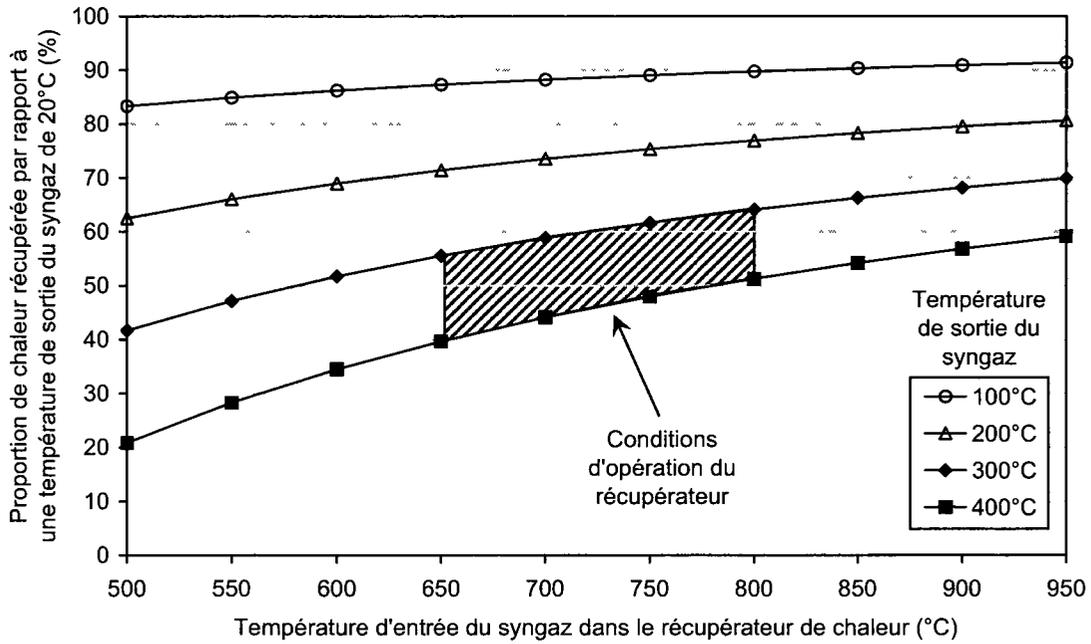
² Les propriétés de l'huile thermique correspondent à celle de la Therminol®75.

4.3.1 Effet de la température

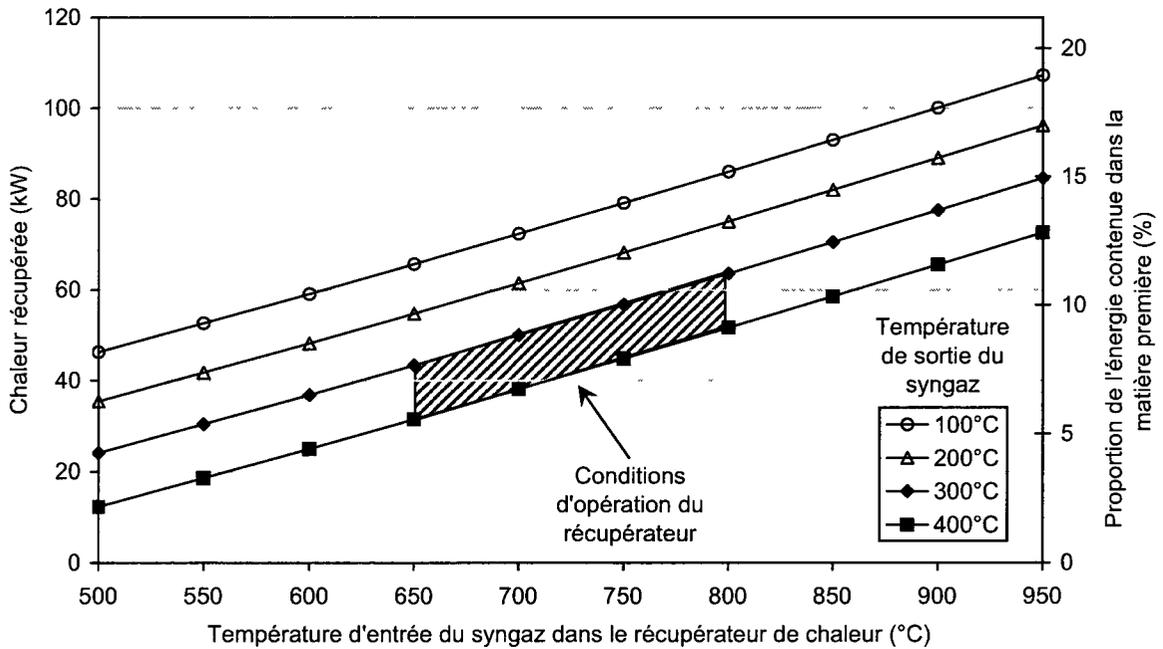
La figure 4.7 montre l'effet des températures d'entrée et de sortie du syngaz sur les performances thermiques du récupérateur. À la figure 4.7(a), on peut voir que la proportion de chaleur récupérée augmente avec une diminution de la température de sortie et une augmentation de la température d'entrée. Pour des conditions d'opération réalistes, la proportion de chaleur récupérée se situe entre 40 et 64% de l'énergie thermique contenue dans le syngaz. De son côté, la figure 4.7(b) montre la quantité d'énergie absolue récupérée pour un débit de syngaz de $250 \text{ Nm}^3/\text{h}$. Pour les mêmes conditions réalistes d'opération, la quantité d'énergie récupérée varie de 32 à 64 kW, ce qui représente 5,6 à 11,2% de l'énergie chimique contenue dans la matière première. En d'autres termes, l'ajout d'un récupérateur de chaleur dans le procédé d'Energkem entraînerait une augmentation de son efficacité globale qui se situe entre 5,6 et 11,2%.

Pour tracer la figure 4.8, les températures d'entrée et de sortie du fluide d'échange sont maintenues constantes, de même que la température d'entrée et le débit de syngaz. Le principal paramètre qui est varié est la température de sortie du syngaz. Cette fluctuation change la quantité d'énergie à extraire du syngaz et augmente donc le débit de fluide d'échange nécessaire. Pour éviter que ce changement de débit n'affecte la vitesse du fluide d'échange, la distance entre les chicanes est ajustée pour que sa vitesse corresponde toujours à celle du tableau 4.3. Cet ajustement fait en sorte que les nombres de Reynolds, nombres de Nusselt et coefficients de convection du côté du syngaz comme du côté du fluide d'échange sont constants, et permet ainsi d'observer uniquement l'effet de la température de sortie du syngaz sur la surface d'échange et le point froid du récupérateur.

Sans grande surprise, la figure 4.8 montre que, pour les quatre fluides, la surface d'échange nécessaire dans le cas d'un récupérateur de chaleur à contre-courant est plus petite que dans le cas de courants parallèles. On remarque aussi que, pour tous les fluides, le point froid vu par le syngaz est plus froid pour les contre-courants que pour les courants parallèles. Cette observation est d'une importance capitale puisqu'elle implique que, pour une quantité de chaleur récupérée donnée, un récupérateur à courants parallèles présente moins de risques d'entartrage par les goudrons. En contrepartie, il est plus volumineux. Notons également que, pour un récupérateur à courants parallèles, il n'est pas possible que la température de sortie du syngaz passe en dessous de celle de sortie du fluide d'échange. C'est pourquoi certaines courbes de la figure 4.8 sont tronquées.



(a)



(b)

Figure 4.7 – Effet de la variation des températures d'entrée et de sortie du syngaz dans le récupérateur de chaleur sur (a) la proportion de chaleur récupérée et (b) la quantité de chaleur récupérée pour un débit de syngaz de 250 Nm³/h.

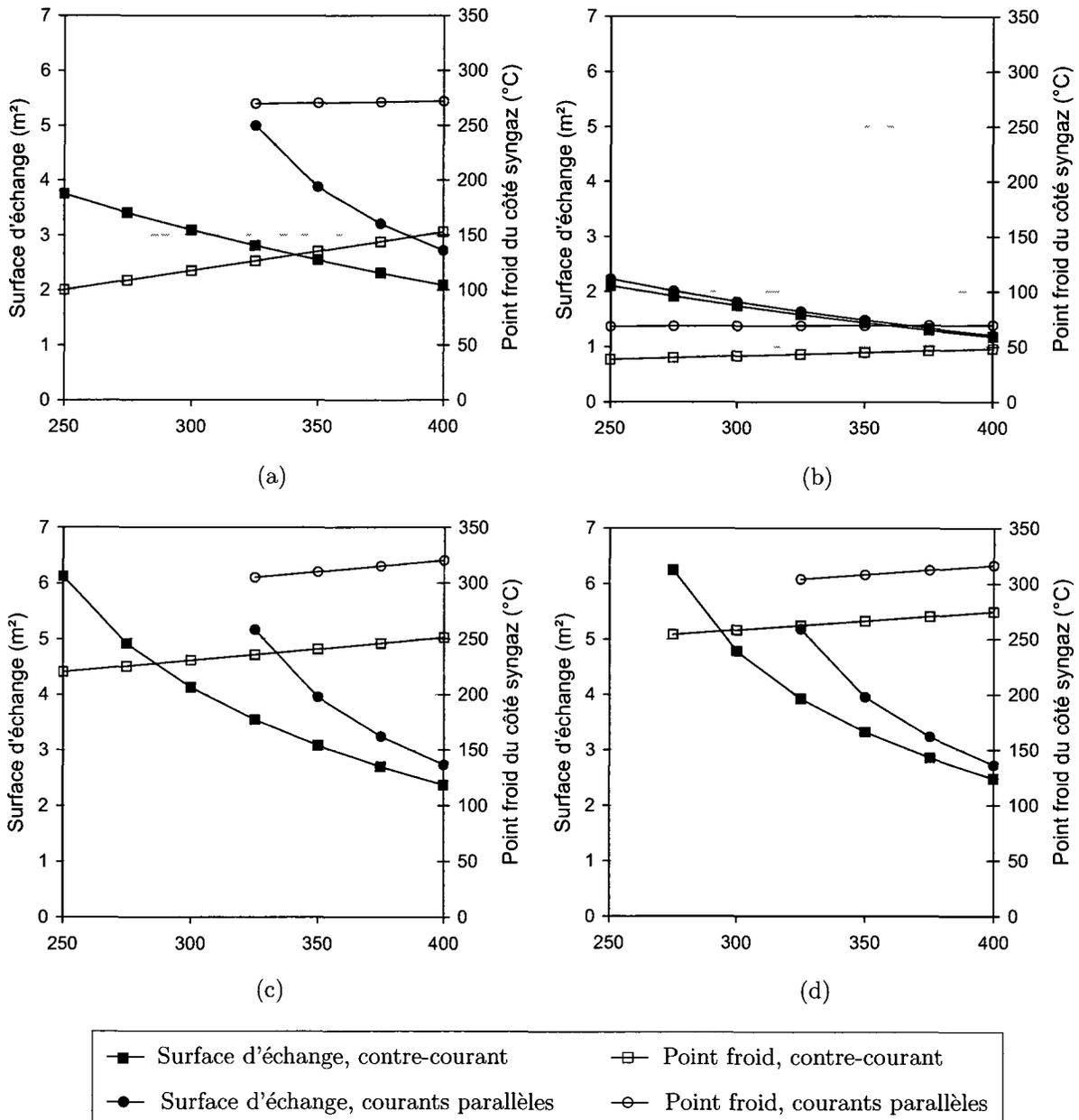


Figure 4.8 – Effet de la température de sortie du syngaz sur la surface d'échange nécessaire et le point froid dans le récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est (a) de l'air, (b) de l'eau, (c) de la vapeur ou (d) de l'huile thermique.

Pour tous les fluides, une augmentation de la température de sortie du syngaz est avantageuse à la fois pour la taille du récupérateur et les risques d'entartrage, puisqu'elle entraîne une diminution de la surface d'échange nécessaire et une augmentation de la température du point froid vu par le syngaz. Les variations de surface d'échange sont particulièrement marquées lorsque les températures du syngaz et du fluide sont rapprochées

l'une de l'autre. D'un autre côté, l'augmentation de la température de sortie du syngaz entraîne également une diminution de la quantité de chaleur récupérée, comme illustré à la figure 4.7. Le choix des conditions d'opération du récupérateur nécessite donc un compromis concernant la température de sortie du syngaz.

Pour tous les fluides excepté l'huile thermique, le point froid des récupérateurs à contre-courant est inférieur à 253°C, même lorsque la température de sortie du syngaz est augmentée jusqu'à 400°C. Les récupérateurs à contre-courant ne sont donc pas adaptés à l'air, l'eau et la vapeur puisqu'ils présentent des risques d'entartrage. Par contre, en courants parallèles, tous les fluides excepté l'eau respectent ce critère de température.

4.3.2 Effet de la vitesse d'écoulement

À la figure 4.9, les débits ainsi que les températures d'entrée et de sortie du syngaz et du fluide d'échange sont tous constants et correspondent aux valeurs indiquées au tableau 4.3. Le paramètre qui varie est la vitesse du syngaz. Elle est ajustée en changeant le nombre de tubes du récupérateur, sans en modifier leur diamètre. Tous les paramètres d'écoulement du côté du fluide d'échange sont donc constants. Par contre, la variation de vitesse d'écoulement du syngaz influence son nombre de Reynolds, son nombre de Nusselt et son coefficient de convection.

Les mêmes conclusions qu'à la figure 4.8 peuvent être tirées : pour les quatre fluides, les courants parallèles présentent moins de risque d'entartrage, mais nécessitent plus de surface d'échange que les contre-courants.

Pour tous les fluides, une augmentation de la vitesse du syngaz implique une diminution de la surface d'échange et une augmentation de la température du point froid. Ces deux conséquences sont avantageuses pour la taille du récupérateur et les dangers d'entartrage. Lors du dimensionnement du récupérateur, la vitesse du syngaz doit donc être fixée aussi rapide que possible. La principale limite concerne les problèmes d'érosion causés par les particules lorsque la vitesse est trop élevée.

On remarque aussi que la vitesse du syngaz a un impact plus marqué sur la valeur du point froid pour l'air que pour les trois autres fluides. Ceci s'explique par une combinaison de deux facteurs, présents dans l'équation 3.29. Tout d'abord, le ratio entre la résistance de convection du syngaz et la résistance totale ($R_{conv,sg}/R_{tot}$) est plus sensible à la vitesse

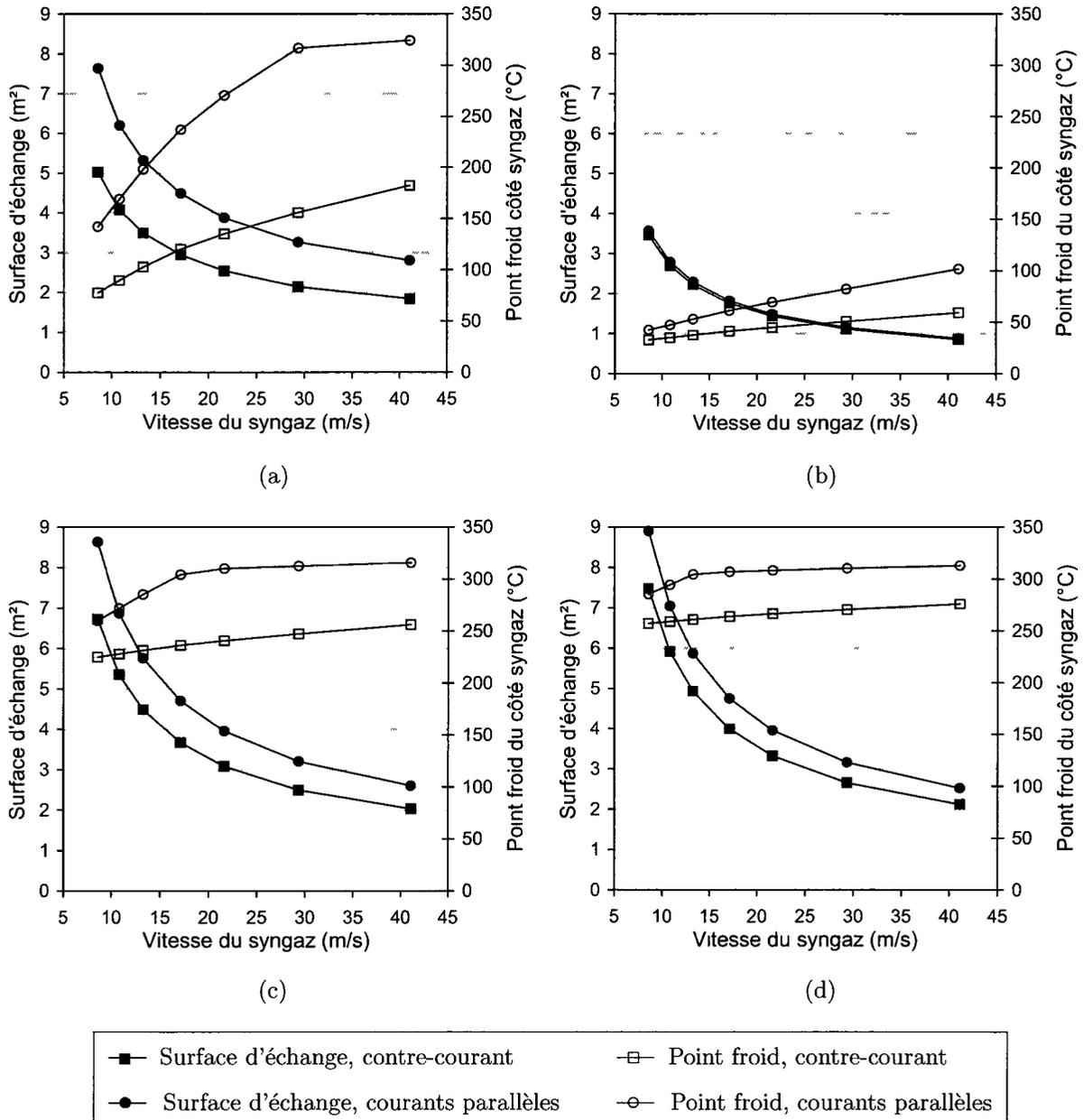


Figure 4.9 – Effet de la vitesse du syngaz sur la surface d'échange nécessaire et le point froid dans le récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est (a) de l'air, (b) de l'eau, (c) de la vapeur ou (d) de l'huile thermique.

du syngaz lorsque les coefficients de convection du syngaz et du fluide sont du même ordre de grandeur, comme dans le cas de l'air, que lorsqu'ils sont très différents, comme dans le cas de l'eau. Ensuite, la différence de température entre le syngaz et le fluide ($T_{sg,o} - T_{f,i}$) est plus grande dans le cas de l'air, ce qui amplifie l'effet de la variation du ratio de résistances.

Inversement, la surface d'échange nécessaire est surtout contrôlée par la résistance totale au transfert de chaleur, comme le montrent les équations 3.27 et 3.28. Puisque, dans la majorité des cas, les coefficients de convection du côté fluide sont plus grands que ceux du côté syngaz, la résistance totale au transfert de chaleur est toujours fortement dépendante de la vitesse du syngaz. Ce qui explique pourquoi les surfaces d'échange pour les quatre fluides sont toutes très influencées par ce paramètre.

Dans un autre ordre d'idées, notons que le changement brusque de pente dans les courbes de point froid des courants parallèles pour l'air, la vapeur et l'huile thermique s'explique par le fait que, pour un récupérateur à courants parallèles, le point froid vu par le syngaz peut alternativement se trouver à l'extrémité entrante ou sortante du récupérateur.

Comme pour la figure 4.9, les débits ainsi que les températures d'entrée et de sortie du syngaz et du fluide d'échange de la figure 4.10 sont tous gardés constants et correspondent aux données du tableau 4.3. Le paramètre qui varie est la vitesse du fluide d'échange. Elle est ajustée en changeant la distance entre les chicanes, tout en s'assurant que le nombre de Reynolds reste toujours à l'intérieur des plages de validité de l'équation 3.20. À l'inverse des résultats de la figure 4.9, tous les paramètres d'écoulement du côté du syngaz sont donc constants, mais la variation de vitesse d'écoulement du fluide d'échange influence son nombre de Reynolds, son nombre de Nusselt et son coefficient de convection.

On constate une fois de plus que les récupérateurs à courants parallèles sont plus avantageux que ceux à contre-courant en ce qui concerne les problèmes d'entartrage, mais le sont moins pour leur taille.

Une augmentation de la vitesse de tous les fluides cause une diminution de la surface d'échange ainsi qu'une diminution de la température du point froid. Comme pour la température de sortie du syngaz, il existe donc un compromis à faire entre la taille du récupérateur et les risques d'entartrage. Toutefois, puisque le faible coefficient de convection du côté syngaz constitue une barrière plus importante au transfert de chaleur que celui du côté fluide, les variations de surface d'échange associées à l'ajustement de la vitesse du fluide sont plus faibles. Cette observation est particulièrement évidente pour l'eau (figure 4.10(b)) et l'huile thermique (figure 4.10(d)), qui possèdent des coefficients de convection beaucoup plus élevés que celui du syngaz. Il est donc plus avantageux d'augmenter la vitesse du syngaz que celle du fluide d'échange pour diminuer la taille du récupérateur, d'autant plus qu'elle entraîne une augmentation de la température du point froid plutôt

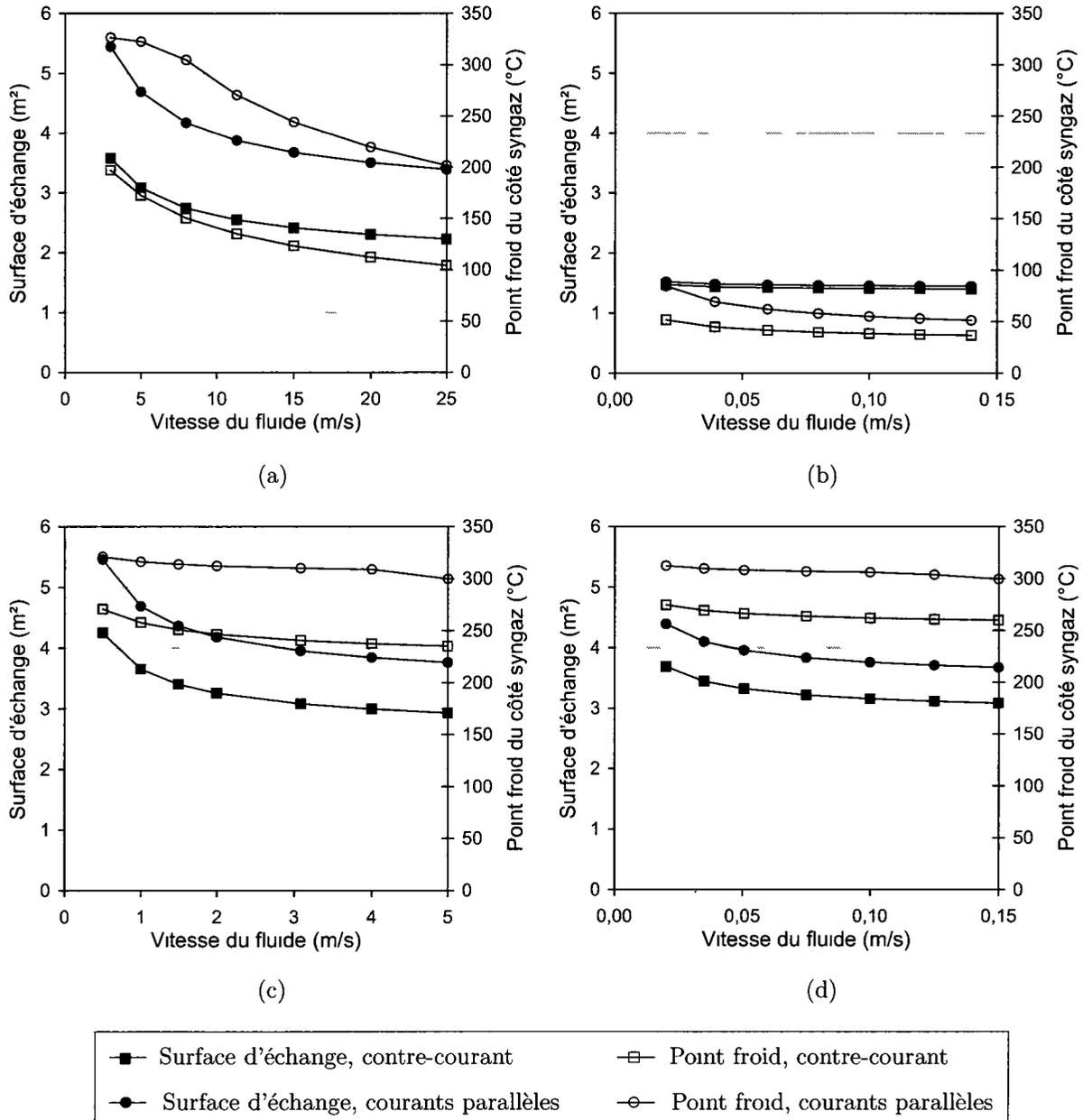


Figure 4.10 – Effet de la vitesse du fluide sur la surface d'échange nécessaire et le point froid dans le récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est (a) de l'air, (b) de l'eau, (c) de la vapeur ou (d) de l'huile thermique.

qu'une diminution.

4.3.3 Effet de la pression

La combinaison des équations 3.12 et 3.13 permet d'exprimer le nombre de Reynolds du syngaz de façon indépendante de sa masse volumique

$$Re_{sg} = \frac{\dot{m}_{sg} D_i}{\mu_{sg} S_{sg}} \quad (4.1)$$

La pression du syngaz n'a donc pas d'effet sur son nombre de Reynolds puisqu'il est fonction du débit massique et non pas du débit volumique. Comme les coefficients de convection sont calculés à partir du nombre de Nusselt, lui-même fortement dépendant du nombre de Reynolds, les variations de pression du syngaz n'ont qu'un faible impact sur les dimensions et les distributions de température dans le récupérateur. Les seuls changements sont associés aux variations de propriétés du syngaz en fonction de sa pression. De 100 à 1000 kPa, la surface d'échange et le point froid du récupérateur subissent des variations inférieures à 0,2% pour les quatre fluides. C'est pourquoi aucun graphique n'est tracé à partir de ces données.

Même si la pression du syngaz n'influence pas significativement le dimensionnement du récupérateur, il est important de souligner qu'elle a des répercussions sur le point de rosée des goudrons, tel qu'illustré à la figure 4.3(a). Par exemple, le point de rosée pessimiste de 175°C calculé au tableau 4.2 pour une pression de 150 kPa passe à 215°C à 1000 kPa. Cependant, cette variation de pression ne change pas la température de solidification du chrysène (253°C), qui reste encore la limite basse de températures en dessous de laquelle le syngaz ne doit pas descendre.

Le même raisonnement peut être appliqué à la pression des fluides d'échange en combinant les équations 3.18 et 3.19. Le nombre de Reynolds peut être exprimé comme suit

$$Re_{max,f} = \frac{\dot{m}_f D_e}{\mu_f S_f} \left[\frac{S_T}{S_T - D_e} \right] \quad \text{si} \quad 2(S_D - D_e) > (S_T - D_e) \quad (4.2a)$$

$$Re_{max,f} = \frac{\dot{m}_f D_e}{\mu_f S_f} \left[\frac{S_T}{2(S_D - D_e)} \right] \quad \text{si} \quad 2(S_D - D_e) < (S_T - D_e) \quad (4.2b)$$

Une fois de plus, les dimensions et distributions de température dans le récupérateur de chaleur ne sont influencées que par les variations de propriétés des fluides liées à leur pression. Ces variations sont faibles pour tous les fluides, mais peuvent être un peu plus

importantes dans le cas de la vapeur puisque sa gamme de pression d'opération est plus large. Lorsque la pression de la vapeur passe de 100 à 2000 kPa, la surface d'échange et le point froid varient d'environ 0,7%.

4.3.4 Effet du diamètre des tubes

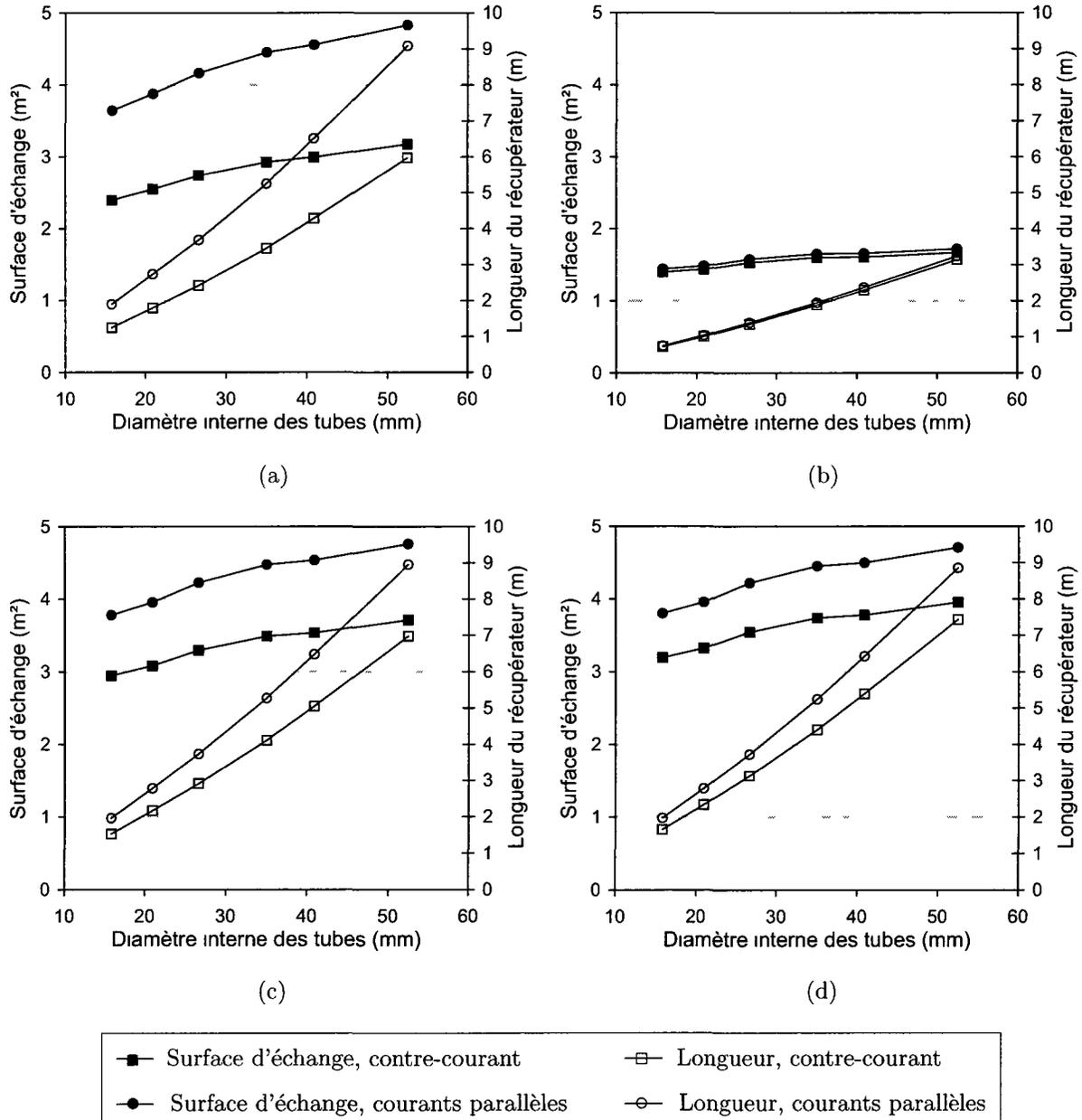


Figure 4.11 – Effet du diamètre des tubes sur la surface d'échange nécessaire et la longueur du récupérateur de chaleur lorsque le fluide d'échange est (a) de l'air, (b) de l'eau, (c) de la vapeur ou (d) de l'huile thermique.

Une fois de plus, à la figure 4.11, les débits ainsi que les températures d'entrée et de sortie du syngaz et du fluide d'échange sont constants et correspondent aux valeurs du tableau 4.3. Le paramètre qui varie est le diamètre des tubes. Pour maintenir des vitesses constantes du côté syngaz et du côté fluide, ce changement de diamètre nécessite un ajustement du nombre de tubes et de la distance entre les chicanes. Toutefois, même en gardant les vitesses constantes, les nombres de Reynolds varient puisqu'ils sont fonction du diamètre des tubes. Les coefficients de convection fluctuent donc aussi, ce qui influence les dimensions du récupérateur. Par contre, la température du point froid vu par le syngaz ne varie pas beaucoup. C'est pourquoi les axes secondaires de la figure 4.11 correspondent plutôt à la longueur du récupérateur.

Pour les quatre fluides, une augmentation du diamètre des tubes est accompagnée d'une augmentation de la surface d'échange nécessaire et d'une augmentation encore plus importante de la longueur du récupérateur. Pour une quantité de chaleur donnée à extraire, des diamètres de tube plus petits permettent donc d'utiliser un récupérateur de chaleur plus court, mais contenant plus de tubes, sans vraiment affecter le diamètre externe de la calandre. Il est donc avantageux de diminuer au maximum le diamètre des tubes pour obtenir un récupérateur aussi compact que possible. En contre-partie, des tubes plus petits présentent plus de risques de blocage si beaucoup d'entartrage se manifeste. Rao *et al.* (2003) arrivent à une conclusion similaire à propos du diamètre des tubes.

4.4 Dimensionnement d'un récupérateur de chaleur pour l'usine pilote d'Enerkem

À partir des résultats des sections précédentes, un récupérateur de chaleur adapté à l'usine pilote d'Enerkem est dimensionné. La colonne « nominal » du tableau 4.4 présente les dimensions et conditions d'opération normales du récupérateur.

Les figures 4.8 à 4.10 montrent toutes que l'utilisation d'un récupérateur à courants parallèles présente moins de risques d'entartrage par les goudrons qu'avec un contre-courant puisque les points froids du côté syngaz sont à des températures plus élevées. Ce type de récupérateur est donc choisi au tableau 4.4, même s'il nécessite une plus grande surface d'échange pour une quantité de chaleur donnée. L'importance des problèmes d'entartrage liés aux goudrons dans la gazéification de la biomasse exige que ce compromis soit fait.

Tableau 4.4 – Dimensionnement d'un récupérateur de chaleur en courants parallèles pour l'usine pilote d'Energem avec l'huile thermique comme fluide d'échange.

		Nominal	$\dot{m}_{sg} \times 0,65$	$\dot{m}_{sg} \times 1,30$	Avec entartrage
Dimensions	D_i (mm)	21			
	D_o (mm)	27			
	D_{cal} (mm)	175			
	L_{chi} (mm)	196			
	S_T (mm)	38			
	S_D (mm)	38			
	N (tubes)	14			
	L (m)	2,92			
	A (m ²)	3,06			
Syngaz ¹	P_{sg} (kPa)	150			
	$T_{sg,i}$ (°C)	750			
	$T_{sg,o}$ (°C)	350	343	355	425
	\dot{m}_{sg} (Nm ³ /h)	250	163	325	250
	V_{sg} (m/s)	29,3	19,0	38,3	30,3
	Re_{sg} (-)	$1,12 \times 10^4$	$7,30 \times 10^3$	$1,45 \times 10^4$	$1,08 \times 10^4$
	h_{sg} (m/s)	117	80	148	119
	$R''_{ent,sg}$ (m ² ·K/W)	0	0	0	7×10^{-3}
	$T_{s,sg}$ minimum (°C)	309	307	311	324
Huile thermique ²	P_f (kPa)	200			
	$T_{f,i}$ (°C)	250			
	$T_{f,o}$ (°C)	300			
	\dot{m}_f (kg/h)	1646	1089	2113	1352
	$V_{max,f}$ (m/s)	0,07	0,05	0,09	0,06
	$Re_{max,f}$ (-)	$3,82 \times 10^3$	$2,53 \times 10^3$	$4,90 \times 10^3$	$3,14 \times 10^3$
	h_f (m/s)	465	363	541	414
	$T_{s,f}$ maximum (°C)	332	323	337	341
	$R''_{ent,f}$ (m ² ·K/W)	0			
q (kW)	50,9	33,6	65,3	41,8	
k_{ai} (W/m·K)	19,8				

¹ Les propriétés du syngaz sont évaluées pour une composition correspondant à celle du tableau 1.1, avec 20% d'humidité.

² Les propriétés de l'huile thermique correspondent à celle de la Therminol[®]75.

Même pour un récupérateur à courants parallèles, les figures 4.8 à 4.10 montrent bien que l'utilisation de l'eau comme fluide d'échange implique des points froids du côté syngaz qui entraîneraient des problèmes d'entartrage puisque ceux-ci se retrouvent entre 42 et 102°C pour les trois figures. Ces températures sont inférieures au point de rosée des goudrons, qui se situe entre 132 et 175°C, et à la température de solidification du chrysène, qui est de 253°C. De l'eau entrant à température ambiante n'est donc pas une option intéressante comme fluide d'échange pour le récupérateur de chaleur.

Dans certaines conditions d'opération, l'air, la vapeur et l'huile thermique ont tous les trois la possibilité de rencontrer les exigences de température pour éviter l'entartrage par les goudrons. Soulignons toutefois que la température des points froids dans le cas de l'air est généralement inférieure à celle de la vapeur et de l'huile thermique. De plus, même si l'air chaud peut être utilisé pour sécher la matière première ou comme agent oxydant dans le gazogène, il constitue un fluide d'échange moins versatile que la vapeur ou l'huile thermique pour l'utilisation subséquente de la chaleur.

La vapeur et l'huile thermique représentent donc les deux fluides les plus intéressants pour le récupérateur de chaleur. Ils manifestent des résultats semblables tant sur le plan des surfaces d'échange nécessaires que pour les points froids vus par le syngaz. Le choix repose surtout sur la nature des besoins énergétiques de l'usine, ainsi que sur la complexité de fabrication du récupérateur. Puisque l'usine pilote d'Energkem ne fonctionne pas en régime permanent sur de longues périodes de temps, elle ne peut compter sur le récupérateur de chaleur pour combler ses besoins énergétiques. Cet équipement sera installé surtout pour étudier et valider son fonctionnement. Le choix du fluide d'échange du tableau 4.4 s'arrête donc sur l'huile thermique puisque le récupérateur qui lui est associé n'a pas à résister à une aussi haute pression que dans le cas de la vapeur. Ce choix pourrait cependant être différent pour une autre usine de gazéification utilisant la même technologie.

Pour le dimensionnement du récupérateur, le diamètre interne des tubes est choisi de façon itérative. Comme l'illustre la figure 4.11, des tubes plus petits permettent d'obtenir un récupérateur plus court. Puisque l'espace disponible chez Energkem est limité, le diamètre des tubes est diminué jusqu'à ce que leur longueur respecte les dimensions de l'usine pilote. Le diamètre interne obtenu est de 21 mm. Cette dimension est un peu petite pour une usine industrielle puisqu'elle ne tolère pas beaucoup d'entartrage, mais l'entretien de l'usine pilote est plus simple puisqu'elle est souvent arrêtée.

Ensuite, les conditions d'opération du syngaz sont fixées. Ses températures d'entrée et de sortie sont respectivement de 750 et 350°C, sa pression de 150 kPa et son débit de 250 Nm³/h, ce qui représente des valeurs typiques pour l'usine pilote d'Enerkem.

Concernant la sélection de la vitesse du syngaz, deux considérations importantes sont prises en compte. D'abord, selon Boerrigter *et al.* (2004) ainsi que Van Der Drift et Pels (2004), le syngaz dans le cas de récupérateurs de chaleur pour la gazéification de la biomasse devrait avoir une vitesse minimum de 10 à 15 m/s et contenir au moins 1 g/Nm³ de particules plus grosses que 50 μm pour contribuer à l'enlèvement des dépôts. Dans le cadre de ce projet, la concentration totale de particules mesurée est de 16 g/Nm³ et les photos de la figure 4.5 montrent que les plus grosses d'entre elles ont un diamètre approximatif de 25 μm, ce qui est insuffisant. Ensuite, dans le cas de la combustion de résidus municipaux ou industriels, Chamberlain (1982) et Morcos (1989) suggèrent de garder les vitesses de gaz inférieures à 25 m/s afin d'éviter les problèmes d'érosion des surfaces métalliques. Il est toutefois important de souligner que ces procédés de combustion ne contiennent pas de système d'enlèvement des particules entre la chambre de combustion et le récupérateur de chaleur. La taille des particules présentes est donc beaucoup plus grande : jusqu'à 450 μm selon Van Beek *et al.* (2001). Dans le cas du procédé d'Enerkem, la vitesse du syngaz peut donc être augmentée au-delà de 25 m/s sans craindre l'effet néfaste de l'érosion des particules sur les surfaces métalliques, mais en profitant de son effet bénéfique sur l'enlèvement des dépôts. La vitesse moyenne nominale du syngaz au tableau 4.4 est donc fixée à 29,3 m/s, ce qui correspond à 14 tubes de 21 mm de diamètre interne.

La pression de l'huile thermique est fixée comme légèrement supérieure à celle du syngaz, soit 200 kPa. Cette précaution fait en sorte qu'une éventuelle fuite entre les deux fluides se ferait de l'huile thermique vers le syngaz et non pas dans le sens contraire. En effet, la présence de syngaz dans l'huile thermique présenterait un risque d'explosion et obligerait à la remplacer. Les températures d'entrée et de sortie de l'huile thermique sont trouvées itérativement de façon à respecter deux critères : maintenir le point froid du côté syngaz suffisamment chaud pour éviter la condensation des goudrons, et maintenir le point chaud du côté huile thermique suffisamment froid pour éviter son ébullition. Selon la fiche technique du manufacturier, la température maximale d'utilisation de la Therminol®75 est de 385°C. Les températures d'entrée et de sortie de l'huile thermique obtenues sont respectivement de 250 et 300°C. Pour le cas nominal du tableau 4.4, ces conditions permettent d'avoir un point froid du côté syngaz de 309°C et un point chaud

du côté huile thermique de 332°C, ce qui donne des marges de sécurité d'environ 55°C pour les deux critères de température.

Telle qu'illustrée à la figure 4.10(d), l'augmentation de la vitesse de l'huile thermique n'a pas beaucoup d'impact sur la surface d'échange du récupérateur ni sur la température du point froid. La vitesse de l'huile thermique est fixée à 0,07 m/s, ce qui correspond à un nombre de Reynolds de $3,82 \times 10^3$ et à une distance entre les chicanes de 196 mm.

Aussi, à la lumière de la section de l'état des connaissances sur la sélection des matériaux (section 2.3.9), l'acier inoxydable 310 est choisi comme matériau de construction pour le récupérateur de chaleur. Les faibles concentrations de H₂S et de HCl dans le syngaz issu de la gazéification des RSU chez Enerkem ne justifient pas l'utilisation d'alliages dispendieux à base de nickel. L'acier inoxydable 310 est austénitique, il contient une forte concentration de chrome (24 à 26%) et un peu de silice (< 1,5%). Il est un des matériaux les plus documentés pour son excellente résistance à la corrosion en milieu réducteur, tant pendant l'opération en continu que lors des périodes d'arrêt. C'est donc la conductivité thermique de ce métal qui est utilisée pour le dimensionnement du récupérateur.

Les dimensions du récupérateur obtenues à l'aide des paramètres d'opération établis précédemment sont présentées au tableau 4.4. La surface d'échange est de 3,06 m², la longueur des tubes est de 2,92 m et le diamètre de la calandre est de 175 mm. En supposant qu'un récupérateur ayant ces dimensions est installé dans l'usine pilote, quelques paramètres sont variés pour voir leur effet sur les conditions d'opération. Ces différents cas sont également présentés au tableau 4.4.

Les usines conçues par Enerkem ont normalement un ratio entre leur débit de syngaz maximum et minimum d'environ 2,0. Le débit nominal de syngaz est donc multiplié par 0,65 et 1,30 pour observer l'effet sur le récupérateur de chaleur du tableau 4.4. En maintenant les températures d'entrée et de sortie de l'huile thermique constantes, la température de sortie du syngaz varie entre 343 et 355°C et la température du point froid du côté syngaz varie entre 307 et 311°C. Ces variations sont assez faibles pour ne pas causer de problèmes d'opération.

La dernière colonne du tableau 4.4 reprend les conditions d'opération nominales, mais une résistance d'entartrage est ajoutée du côté syngaz. Cette résistance est de 7×10^{-3} m²·K/W, telle que mesurée expérimentalement par Abd-Elhady *et al.* (2005) ainsi que Van Beek *et*

al. (2001). L'impact sur la température de sortie du syngaz et le point froid est beaucoup plus marqué que lors de la variation du débit de syngaz. Ces températures sont respectivement de 425 et 341°C, ce qui ne pose pas de problème d'opération particulier, mais qui diminue de 18% la quantité d'énergie récupérée par rapport au cas sans entartrage.

Notons finalement que, pour les quatre cas présentés, la température maximale atteinte par le métal est de 347°C, ce qui respecte les recommandations de la littérature, qui se situent entre 300 et 500°C.

Chapitre 5

Conclusion

L'objectif général de ce projet de maîtrise était de concevoir un récupérateur de chaleur pour la gazéification des RSU par le procédé d'Enerkem. L'ajout de ce récupérateur dans le procédé permettrait d'en augmenter l'efficacité énergétique globale de 5,6 à 11,2%. Toutefois, pour qu'il fonctionne correctement, le récupérateur doit être installé en amont du lavage du syngaz. La présence des contaminants est donc déterminante dans sa conception ainsi que dans la sélection de ses conditions d'opération, puisqu'un fonctionnement fiable à long terme nécessite la minimisation de l'entartrage des surfaces d'échange. Ce chapitre présente d'abord un résumé des résultats importants menant à la conception du récupérateur de chaleur, puis une ouverture vers des perspectives de travaux futurs découlant du projet.

5.1 Résultats importants

Trois catégories de résultats ont été obtenues, chacune associée à un des objectifs spécifiques du projet. La première partie des résultats concerne la caractérisation des contaminants présents dans le syngaz issu de la gazéification des RSU. Elle a été obtenue grâce à l'échantillonnage des contaminants pendant l'opération de l'usine pilote d'Enerkem, ainsi qu'à l'élaboration d'un modèle de calcul du point de rosée des goudrons. Voici les principaux résultats en découlant :

- La concentration de goudrons dans le syngaz sec est de $21,0 \pm 0,3$ g/Nm³, ce qui correspond à 27 g de goudrons par kilogramme de matière première sèche. Cette concentration pourrait être diminuée en augmentant la température dans le haut du gazogène par l'ajout d'agent oxydant.
- Les goudrons sont composés de plus d'une centaine de composés organiques en différentes concentrations. Les plus abondants sont le styrène (25%), le toluène (20%) et le naphthalène (10%).

- À 21,0 g/Nm³, 150 kPa et 20% d'humidité, le point de rosée des goudrons se situe entre 132 et 175°C. Une augmentation de la concentration de goudrons ou de la pression d'opération entraînent toutes deux une augmentation du point de rosée. L'influence de la variation du taux d'humidité n'est pas la même selon la concentration de goudrons. À 21,0 g/Nm³, le passage de 0 à 100% d'humidité est accompagné d'une diminution du point de rosée de 9°C. Cette variation peut être plus grande à d'autres concentrations.
- Même s'ils sont présents en plus faible concentration, les goudrons lourds ont une grande importance pour le point de rosée. Pour la composition mesurée, les goudrons à 1 cycle représentent 61% de la masse totale et sont responsables de 32% du point de rosée, alors que les goudrons à 4 cycles correspondent à 1% de la masse et contribuent pour 15% du point de rosée.
- À 21,0 g/Nm³, la limite basse de températures pour l'opération du récupérateur de chaleur n'est pas le point de rosée du mélange de goudrons, mais la température de solidification individuelle du goudron le plus lourd, soit le chrysène à 253°C. Cette limite resterait inchangée pour toute autre concentration de goudrons plus faible que 21,0 g/Nm³.
- La concentration de particules dans le syngaz sec est de 16,00±0,04 g/Nm³. La taille de ces particules se situe majoritairement entre 1 et 25 μm.

Cette caractérisation des contaminants du syngaz a permis l'identification de conditions d'opération souhaitables pour un récupérateur de chaleur dans la gazéification des RSU. Elles ont été obtenues par le biais de la littérature ainsi que par des calculs de transfert de chaleur pour dimensionner un récupérateur. Voici les principaux résultats y étant associés :

- L'échangeur choisi est de type tubes et calandre. Pour uniformiser les profils de vitesse d'écoulement et minimiser l'angle entre la trajectoire des particules et les surfaces d'échange, il est préférable que le syngaz passe du côté des tubes. Cette configuration permet non seulement de minimiser l'entartrage, mais facilite aussi l'entretien du récupérateur de chaleur.
- L'eau n'est pas un fluide d'échange adapté au récupérateur de chaleur puisqu'elle implique des températures assez froides du côté du syngaz pour entraîner la condensation des goudrons. L'air pourrait être utilisé, mais les plages de températures permettant d'éviter l'entartrage sont limitées. Par contre, la vapeur et l'huile thermique permettent toutes les deux d'éviter l'entartrage puisque les températures de

syngaz sont conservées suffisamment élevées. Ces deux fluides pourraient être utilisés à l'échelle industrielle selon les besoins de l'usine construite.

- Peu importe le fluide utilisé, un récupérateur de chaleur à courants parallèles présente moins de risque de condensation des goudrons qu'un récupérateur à contre-courant puisqu'il permet d'obtenir des points froids du côté syngaz à des températures plus élevées. Même si un récupérateur à courants parallèles nécessite une plus grande surface d'échange, l'importance des problèmes d'entartrage exige que ce compromis soit fait.
- Pour profiter de l'effet érodant des particules dans l'enlèvement des dépôts, elles doivent avoir une vitesse minimum qui se situe entre 10 et 15 m/s. Toutefois, pour un écoulement contenant des particules jusqu'à 450 μm , il est préférable de ne pas dépasser 25 m/s pour éviter d'éroder le métal des tubes. Puisque les particules échantillonnées ont des tailles entre 1 et 25 μm , la vitesse du syngaz peut être augmentée au-delà de 25 m/s.
- Une augmentation de la vitesse du syngaz dans les tubes est associée à une diminution de la surface d'échange nécessaire et à une augmentation de la température du point froid vu par le syngaz. Il est donc avantageux de fixer la vitesse du syngaz aussi rapide que possible. La principale limite concerne la résistance à l'abrasion des surfaces métalliques.
- Il est souhaitable de diminuer le plus possible la température de sortie du syngaz dans le récupérateur pour maximiser la quantité d'énergie récupérée. Par contre, une trop grande diminution de température pourrait entraîner la condensation des goudrons. Pour la vapeur et l'huile thermique, la limite basse de températures de sortie du syngaz est d'environ 325°C.
- Les pressions du syngaz ou du fluide d'échange n'influencent pratiquement pas les dimensions et les températures du récupérateur de chaleur. Elles peuvent donc être fixées en ne considérant que les exigences du procédé.
- La principale source de corrosion des récupérateurs de chaleur dans la gazéification survient lors des arrêts du procédé, puisque les surfaces d'échange sont alors exposées à l'oxygène et à l'humidité de l'air, ce qui endommage les couches protectrices de sulfures. Une des façons d'éviter ce problème est de conserver le récupérateur sous environnement de gaz inerte pendant les arrêts.

Finalement, ces conditions d'opération ont permis de dimensionner un récupérateur de chaleur adapté à l'usine pilote d'Energkem. Voici les résultats associés à cette catégorie :

- Le récupérateur de chaleur est de type tubes et calandre, en courants parallèles, avec le syngaz du côté tube et de l'huile thermique comme fluide d'échange.
- Les températures d'entrée et de sortie du syngaz et de l'huile thermique sont respectivement de 750 et 350°C ainsi que de 250 et 300°C. Pour ces températures, un débit de syngaz de 250 Nm³/h nécessite un débit d'huile de 1646 kg/h.
- Le diamètre des tubes influence grandement la longueur du récupérateur nécessaire. Plus les tubes sont petits, plus le récupérateur est court. Toutefois, des tubes plus petits présentent plus de risques de blocage. Pour respecter l'espace disponible chez Energkem, des tubes de 21 mm internes sont choisis, ce qui résulte en un récupérateur contenant 14 tubes de 2,92 m de long. Le diamètre correspondant de la calandre est de 175 mm.
- L'acier inoxydable austénitique 310 est choisi comme matériau de construction puisqu'il contient une forte concentration de chrome (24 à 26%) et un peu de silice (< 1,5%), ce qui lui confère une excellente résistance à la corrosion en milieu réducteur.

5.2 Perspectives futures

Une des plus grandes limites dans la détermination du point de rosée des goudrons provient de la température maximale des fours des GC-MS, qui ne permet pas de détecter des goudrons plus lourds qu'environ 230 g/mol. Cette limite pourrait être contournée en utilisant l'approche de Paasen *et al.* (2005) présentée précédemment, qui se sert d'un faisceau optique pour mesurer directement le point de rosée du mélange de goudrons plutôt que de passer par leur composition. Cette méthode serait plus directe et plus précise, mais elle ne fournirait aucune information sur la composition des goudrons. Des analyses GC-MS pourraient donc être faites en parallèle pour obtenir des résultats complémentaires.

La caractérisation des contaminants dans le syngaz a été réalisée pour des RSU. Il serait intéressant de refaire l'exercice pour d'autres matières premières pour évaluer dans quelle mesure les résultats de ce projet sont généralisables.

Boerrigter *et al.* (2004) ainsi que Van Der Drift et Pels (2004) conseillent de placer le récupérateur de chaleur avant le cyclone pour profiter de l'effet érodant des grosses parti-

cules dans l'enlèvement des dépôts. Bien évidemment, cette configuration implique de plus grands risques d'érosion des surfaces métalliques. Des essais expérimentaux pour quantifier les avantages sur l'entartrage par rapport aux inconvénients sur l'érosion pourraient donc être réalisés pour pouvoir prendre une décision éclairée sur la position du récupérateur dans le procédé.

Concernant la sélection des matériaux, la majorité de la littérature traitant de la résistance à la corrosion s'applique à la gazéification du charbon. Les concentrations de H_2S et de HCl sont donc beaucoup plus élevées que dans le cas des RSU. L'acier inoxydable 310 est suffisamment résistant pour le charbon, il l'est donc nécessairement pour les RSU aussi. Par contre, il serait peut-être possible d'utiliser un acier inoxydable moins dispendieux dans le cas des RSU puisque les concentrations de contaminants sont plus faibles. L'étude de la résistance à la corrosion de matériaux abordables dans des environnements réducteurs avec de faibles concentrations de H_2S et de HCl serait donc utile.

Maintenant que le récupérateur de chaleur est dimensionné, il ne reste plus qu'à le fabriquer et à trouver comment utiliser concrètement toute la chaleur récupérée!

Bibliographie

- ABATZOGLOU, N., BARKER, N., HASLER, P. et KNOEF, H. (2000). The development of a draft protocol for the sampling and analysis of particulate and organic contaminants in the gas from small biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 5–17.
- ABATZOGLOU, N., FERNANDEZ, J.-C. et CHORNET, E. (1997). BIOSYN Waste Gasification Technology: Heavy Metals Distribution in the Output Streams. *Dans Proceedings of the Air & Waste Management Association's Annual Meeting & Exhibition*, Toronto, Canada.
- ABATZOGLOU, N., FERNANDEZ, J.-C., LARAMÉE, L., JOLLEZ, P. et CHORNET, E. (1996). Application of Gasification to the Conversion of Wood, Urban and Industrial Wastes. *Dans Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, IEA Bioenergy Series, p. 960–972.
- ABD-ELHADY, M. S., CLEVERS, S. H., ADRIAANS, T. N. G., RINDT, C. C. M., WIJERS, J. G. et VAN STEENHOVEN, A. A. (2007). Influence of sintering on the growth rate of particulate fouling layers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 50, n° 1-2, p. 196–207.
- ABD-ELHADY, M. S., RINDT, C. C. M., WIJERS, J. G. et VAN STEENHOVEN, A. A. (2005). Particulate fouling in waste incinerators as influenced by the critical sticking velocity and layer porosity. *Energy*, vol. 30, n° 8, p. 1469–1479.
- ABD-ELHADY, M. S., RINDT, C. C. M., WIJERS, J. G., VAN STEENHOVEN, A. A., BRAMER, E. A. et VAN DER MEER, T. H. (2004). Minimum gas speed in heat exchangers to avoid particulate fouling. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 47, n° 17-18, p. 3943–3955.
- ANTHONY, E. J., TALBOT, R. E., JIA, L. et GRANATSTEIN, D. L. (1997). Agglomeration and Fouling in Three Industrial Petroleum Coke-Fired CFBC Boilers Due to Carbonation and Sulfation. *Energy & Fuels*, vol. 14, n° 5, p. 1021–1027.
- AZNAR, M. P., CORELLA, J., GIL, J., MARTÍN, J. A., CABALLERO, M. A., OLIVARES, A., PÉREZ, P. et FRANCÉS, E. (1997). Biomass gasification with steam and oxygen mixtures at pilot scale and with catalytic gas upgrading - Part I: performance of the gasifier. *Dans Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, p. 1994–1208, Londres, Angleterre.
- BAKANOV, S. P. (2005). The thermophoresis of solids in gases. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, vol. 69, n° 5, p. 767–772.
- BAKKER, W. T. (1996). Mixed Oxidant Corrosion in Nonequilibrium Gasifier Environments. *Oxidation of Metals*, vol. 45, n° 5-6, p. 487–505.
- BAKKER, W. T. (1997). The effect of chlorine on mixed oxidant corrosion of stainless steels. *Materials at High Temperatures*, vol. 14, n° 3, p. 197–206.
- BAKKER, W. T. (2000). Variables affecting mixed oxidant corrosion of stainless steels in gasifiers. *Materials and Corrosion*, vol. 51, n° 4, p. 219–223.

- BAKKER, W. T., KIP, J. B. M. et SCHMITZ, H. P. (1993). Materials testing in syngas coolers of coal water slurry fed gasifiers. *Materials at High Temperatures*, vol. 11, n° 1, p. 133–138.
- BAKKER, W. T., PERKINS, R. A. et VAN LIERE, J. (1984). Variables affecting corrosion in syngas coolers of coal gasification, combined cycle power plant. *Dans Corrosion/84, International Corrosion Forum Devoted Exclusively to the Protection and Performance of Materials.*, volume 76, p. 76/1–76/21.
- BAKKER, W. T., PERKINS, R. A. et VAN LIERRE, J. (1985). Corrosion in syngas coolers of coal gasification, combined cycle power plants. *Materials Performance*, vol. 24, n° 1, p. 9–17.
- BAKKER, W. T. et STRINGER, J. (1997). Mixed oxidant high temperature corrosion in gasifiers and power plants. *Materials at High Temperatures*, vol. 14, n° 2, p. 101–108.
- BANGALA, D. N., ABATZOGLOU, N., MARTIN, J.-P. et CHORNET, E. (1997). Catalytic Gas Conditioning: Application to Biomass and Waste Gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 10, p. 4184–4192.
- BAXTER, D. J. (1986). Coatings for the protection of low-alloy and carbon steels against corrosive attack in waste heat recovery systems of coal gasifiers. *Dans High Temperature Alloys for Gas Turbines and Other Applications*, p. 1157–1172.
- BAXTER, L. L. (1993). Ash deposition during biomass and coal combustion : A mechanistic approach. *Biomass and Bioenergy*, vol. 4, n° 2, p. 85–102.
- BAXTER, L. L., MILES, T. R., MILES JR., T. R., JENKINS, B. M., DAYTON, D. C., MILNE, T. A., BRYERS, R. W. et ODEN, L. L. (1996). Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants - Volume II: The Behavior of Inorganic Material in Biomass-Fired Power Boilers - Field and Laboratory Experiences. Rapport technique n° NREL/TP-433-8142, Sandia National Laboratories, Thomas R. Miles Consulting Design Engineers, University of California, National Renewable Energy Laboratory, Foster Wheeler Development Corporation et Albany Research Facility. 474 p.
- BELGIORNO, V., FEO, G., ROCCA, C. D. et NAPOLI, R. M. A. (2003). Energy from gasification of solid wastes. *Waste Management*, vol. 23, n° 1, p. 1–15.
- BERGMAN, P. C. A., PAASEN, S. V. B. et BOERRIGTER, H. (2002). The novel “OLGA” technology for complete tar removal from biomass producer gas. *Dans Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste*, Strasbourg, France.
- BITTRICH, P. et HEBECKER, D. (2004). Integration of Open Absorption Cycles for Combined Heat Recovery and Dehumidification into Technological Systems. *Chemical Engineering and Technology*, vol. 27, n° 5, p. 514–518.
- BLANDER, M. (1997). Calculation of the presence of fouling and corrosive liquids in the combustion and gasification of biomass. *Dans Proceedings of the 3rd Biomass Conference of the Americas: Making a Business from Biomass in Energy, Environment, Chemicals, Fibers and Materials*, volume 1, p. 365–371, Pergamon, Angleterre.
- BLANDER, M. (1999). Biomass gasification as a means for avoiding fouling and corrosion during combustion. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 83, n° 1-3, p. 323–328.
- BOERRIGTER, H. (2002). Gas cleaning at ECN - Lessons learned and results achieved. Rapport technique n° ECN-RX-02-043, Energy research Centre of the Netherlands. 15 p.

- BOERRIGTER, H., van PAASEN, S., BERGMAN, P., KÖNEMANN, J. W. et EMMEN, R. (2005a). Tar removal from biomass product gas; development and optimisation of the OLGA tar removal technology. Rapport technique n° ECN-RX-05-186, Energy research Centre of the Netherlands. 7 p.
- BOERRIGTER, H., van PAASEN, S. V. B., BERGMAN, P. C. A., KÖNEMANN, J. W., EMMEN, R. et WIJNANDS, A. (2005b). "OLGA" tar removal technology - Proof-of-concept for application in integrated biomass gasification combined heat and power (CHP) systems. Rapport technique n° ECN-C-05-009, Energy research Centre of the Netherlands. 58 p.
- BOERRIGTER, H., VAN DER DRIFT, A., VAN DER MEIJDEN, C. M., VAN PAASEN, S. V. B., PELS, J. R., RABOU, L. P. L. M. et VERHOEFF, F. (2004). Integrated biomass gasification and gas cleaning facility; ECN pilot-plant for biomass research. Rapport technique n° ECN-RX-04-039, Energy research Centre of the Netherlands. 7 p.
- BRAGE, C. et SJÖSTRÖM, K. (2002). An outline of R&D work supporting the Tar Guideline. Rapport technique n°, Royal Institute of Technology, Stockholm, Suède. 17 p.
- BRAGE, C., YU, Q., CHEN, G. et SJÖSTRÖM, K. (1997). Use of amino phase adsorbent for biomass tar sampling and separation. *Fuel*, vol. 76, n° 2, p. 137–142.
- BRAGE, C., YU, Q., CHEN, G. et SJÖSTRÖM, K. (2000). Tar evolution profiles obtained from gasification of biomass and coal. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 87–91.
- BROOKER, D. (1993). Chemistry of deposit formation in a coal gasification syngas cooler. *Fuel*, vol. 72, n° 5, p. 665–670.
- BRYERS, R. W. (1996). Fireside slagging, fouling, and high-temperature corrosion of heat-transfer surface due to impurities in steam-raising fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 22, n° 1, p. 29–120.
- CHAMBERLAIN, C. T. (1982). Waste heat recovery from combustible wastes. *Dans Institution of Chemical Engineers Symposium Series*, volume 72, p. H1–H15.
- CORELLA, J., HERGUIDO, J., GONZÁLEZ-SAIZ, J., ALDAY, J. F. et RODRIGUEZ-TRUJILLO, J. L. (1988). Fluidized bed steam gasification of biomass with dolomite and with a commercial FCC catalyst. *Dans Research in Thermochemical Biomass Conversion*, p. 754–765, Londres, Angleterre.
- CORELLA, J., ORFO, A. et TOLEDO, J.-M. (1999). Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Exhaustive Tar Elimination with Commercial Steam Reforming Catalysts. *Energy & Fuels*, vol. 13, n° 3, p. 702–709.
- CZERNIK, S., KOEBERLE, P. G., JOLLEZ, P., BILODEAU, J. F. et CHORNET, E. (1993). Gasification of Residual Biomass Via the BIOSYN Fluidized Bed Technology. *Dans Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, p. 423–437, Glasgow, Angleterre.
- DAYTON, D. (2002). A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction. Rapport technique n° NREL/TP-510-32815, National Renewable Energy Laboratory, Golden, États-Unis. 27 p.
- DAYTON, D. C., FRENCH, R. J. et MILNE, T. A. (1995). Direct Observation of Alkali Vapor Release during Biomass Combustion and Gasification. 1. Application of Molecular Beam/Mass Spectrometry to Switchgrass Combustion. *Energy & Fuels*, vol. 9, n° 5, p. 855–865.

- DAYTON, D. C., JENKINS, B. M., TURN, S. Q., BAKKER, R. R., WILLIAMS, R. B., BELLE-ODRY, D. et HILL, L. M. (1999). Release of Inorganic Constituents from Leached Biomass during Thermal Conversion. *Energy & Fuels*, vol. 13, n° 4, p. 860–870.
- DEVI, L., PTASINSKI, K. J. et JANSSEN, F. J. J. G. (2003). A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes. *Biomass and Bioenergy*, vol. 24, n° 2, p. 125–140.
- DOUGLAS, C. E. et BAKER, E. G. (1986). The effect of catalysis on wood-gasification tar composition. *Biomass*, vol. 9, n° 3, p. 195–203.
- ECN (2007). Thersites - The ECN tar dewpoint site. <http://www.thersites.nl/>. Consulté le 3 août 2007.
- ELLIOTT, D. C. (1986). Analysis and comparison of biomass pyrolysis/gasification condensates. Rapport technique n° PNL-5943, U.S. Department of Energy, Richland, États-Unis. 67 p.
- ESPLIN, G. J., FUNG, D. P. C. et HSU, C. C. (1985). Development of Sampling and Analytical Procedures for Biomass Gasifiers. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 63, n° 6, p. 946–953.
- EVANS, R. J. et MILNE, T. A. (1987a). Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 1.Fundamentals. *Energy & Fuels*, vol. 1, n° 2, p. 123–136.
- EVANS, R. J. et MILNE, T. A. (1987b). Molecular Characterization of the Pyrolysis of Biomass. 2.Applications. *Energy & Fuels*, vol. 1, n° 4, p. 311–319.
- EVANS, R. J. et MILNE, T. A. (1996). Chemistry of Tar Formation and Maturation in the Thermochemical Conversion of Biomass. *Dans Developments in Thermochemical Biomass Conversion, IEA Bioenergy Series*, p. 803–816.
- FELDER, R. M. et ROUSSEAU, R. W. (2005). *Elementary Principles of Chemical Processes*. John Wiley & Sons, 3^e édition. 675 p.
- GIL, J., AZNAR, M. P., CABALLERO, M. A., FRANCÉS, E. et CORELLA, J. (1997). Biomass Gasification in Fluidized Bed at Pilot Scale with Steam-Oxygen Mixtures. Product Distribution for Very Different Operating Conditions. *Energy & Fuels*, vol. 11, n° 6, p. 1109–1118.
- GIL, J., CABALLERO, M. A., MARTÍN, J. A., AZNAR, M. P. et CORELLA, J. (1999). Biomass Gasification with Air in a Fluidized Bed: Effect of the In-Bed Use of Dolomite under Different Operation Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 38, n° 11, p. 4226–4235.
- GOOD, J., VENTRESS, L., KNOEF, H., ZIELKE, U., HANSEN, P. L., KAMP, W. V., WILD, P., CODA, B., PAASEN, S. V., KIEL, J., SJÖSTRÖM, K., LILIEDAHL, T., UNGER, C., NEEFT, J., SUOMALAINEN, M. et SIMELL, P. (2005). Sampling and analysis of tar and particles in biomass producer gases. Rapport technique n°, Verenum, Casella Group, Biomass Technology Group, Danish Technological Institute, Royal Institute of Technology, Energy research Centre of the Netherlands, Fraunhofer Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, SenterNovem et VTT Processes. 44 p.
- GRASA, G., WELLMAN, R. G., KILGALLON, P., SIMMS, N. J. et OAKEY, J. E. (2004). Novel Hot Gas Cleaning/Heat Recovery System. Rapport technique n° COAL R269

- DTI/Pub URN 04/1794, Power Generation Technology Centre, Cranfield, Angleterre. 39 p.
- GROB, R. L. et BARRY, E. F. (2004). *Modern Practice of Gas Chromatography*. John Wiley & Sons, Hoboken, États-Unis, 4^e édition. 1064 p.
- HASLER, P., BUEHLER, R. et NUSSBAUMER, T. (1997). Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Small Scale Biomass Gasifiers. Rapport technique n° 194961, Swiss Federal Office of Energy et Swiss Federal Office for Education and Science, Zurich, Suisse. 53 p.
- HASLER, P., BUEHLER, R. et NUSSBAUMER, T. (1998). Evaluation of Gas Cleaning Technologies for Biomass Gasification. *Dans Biomass for Energy and Industry, 10th European Conference and Technology Exhibition*, Würzburg, Allemagne.
- HASLER, P. et NUSSBAUMER, T. (2000). Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 61–66.
- HEERMANN, C., SCHWAGER, F. J. et WHITING, K. J. (2000). *Pyrolysis & Gasification of Waste: A Worldwide Technology & Business Review*, volume 2. Juniper Consultancy Services, Sheppards Mill, Angleterre. 200 p.
- HERGUIDO, J., CORELLA, J. et GONZÁLEZ-SAIZ, J. (1992). Steam Gasification of Lignocellulosic Residues in a Fluidized Bed at a Small Pilot Scale. Effect of the Type of Feedstock. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 31, n° 5, p. 1274–1282.
- INCROPERA, F. P. et DEWITT, D. P. (2002). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*. John Wiley & Sons, New York, États-Unis, 5^e édition. 981 p.
- IVES, L. K., YOUNG, J. P. et RUFF, A. W. (1976). Particle erosion measurements on metals at elevated temperatures. *National Bureau of Standards*, n° 468, p. 145-158.
- JOHN, R. C., FORT III, W. C. et TAIT, R. A. (1993). Prediction of alloy corrosion in the Shell Coal Gasification Process. *Materials at High Temperatures*, vol. 11, n° 1-4, p. 124–132.
- JONG, W., ÜNAL, Ö., ANDRIES, J., HEIN, K. R. G. et SPLIETHOFF, H. (2003). Biomass and fossil fuel conversion by pressurised fluidised bed gasification using hot gas ceramic filters as gas cleaning. *Biomass and Bioenergy*, vol. 25, n° 1, p. 59–83.
- JOSHI, M. M. et LEE, S. (1996). Integrated Gasification Combined Cycle - A Review of IGCC Technology. *Energy Sources*, vol. 18, n° 5, p. 537–568.
- KAMP, W. V., WILD, P., ZIELKE, U., SUOMALAINEN, M., KNOEF, H., GOOD, J., LILIEDAHL, T., UNGER, C., WHITEHOUSE, M., NEEFT, J., HOEK, H. V. et KIEL, J. (2005). Tar measurement standard for sampling and analysis of tars and particles in biomass gasification product gas. Rapport technique n° ECN-RX-05-185, Energy research Centre of the Netherlands. 8 p.
- KEINTZEL, G. et GAWLOWSKI, L. (2000). Criteria for Design of Gasifier and Syngas Cooler. *Dans Eurotherm Seminars 66 and 67 Biomass, Coal and Oil Gasification and Acoustics of Combustion*, p. 1783–1797.
- KIHARA, S., NAKAGAWA, K., OHTOMO, A. et KATO, M. (1987). Corrosion resistance of high-chromium steels in coal gasification atmospheres. *Materials Performance*, vol. 26, n° 6, p. 9–17.

- KILGALLON, P., SIMMS, N. J. et OAKEY, J. E. (2004). Materials for Gasifier Heat Exchangers. Rapport technique n° COAL R263 DTI/Pub URN 04/1796, Power Generation Technology Centre, Cranfield, Angleterre. 84 p.
- KINOSHITA, C. M., WANG, Y. et ZHOU, J. (1994). Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 29, n° 2, p. 169–182.
- KLEIN, A. (2002). Gasification : An Alternative Process for Energy Recovery and Disposal of Municipal Solid Wastes. Mémoire de maîtrise, Fu Foundation School of Engineering and Applied Science. 50 p.
- KNIGHT, R. A. (2000). Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 67–77.
- KNOEF, H. A. M. (2000). The UNDP/World Bank monitoring program on small scale biomass gasifiers (BTG's experience on tar measurements). *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 39–54.
- KNOEF, H. A. M. et KOELE, H. J. (2000). Survey of tar measurement protocols. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 55–59.
- KURKELA, E. (1996). Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes. Rapport technique n° 287, VTT Technical Research Centre of Finland. 47 p.
- LAMMERS, G., BEENACKERS, A. A. C. M. et CORELLA, J. (1996). Catalytic tar removal from biomass producer gaz with secondary air. *Dans Developments in Thermochemical Biomass Conversion, IEA Bioenergy Series*, p. 1179–1193.
- LEVI, T. P., NORTON, J. F. et BAKKER, W. T. (1999). A laboratory study of the corrosion behaviour of four candidate heat exchanger alloys exposed to a reducing-sulphidising gaseous environment at 600°C. *Materials and Corrosion*, vol. 50, n° 7, p. 405–416.
- LISCINSKY, D., SANGIOVANNI, J., ZEPPIERI, S., TUTHILL, R., HARDERS, J., SWANSON, M., MUSICH, M., ROBSON, F., LESSARD, B., LEHMAN, S., BLECHER, B., SEERY, D. et FOYT, G. (2002). Biomass Gasification and Power Generation Using Advanced Gas Turbine Systems. Rapport technique n° DE-FC26-01NT41354, United Technologies Research Center, East Hartford, États-Unis. 77 p.
- MALKOW, T. (2004). Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*, vol. 24, n° 1, p. 53–79.
- MANIATISA, K. et BEENACKERS, A. A. C. M. (2000). Tar Protocols - IEA Bioenergy Gasification Task. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 1–4.
- MILES, T. R., MILES JR., T. R., BAXTER, L. L., BRYERS, R. W., JENKINS, B. M. et ODEN, L. L. (1996). Alkali Deposits Found in Biomass Power Plants - Volume I: A Preliminary Investigation of Their Extent and Nature. Rapport technique n° NREL/TP-433-8142, National Renewable Energy Laboratory, Thomas R. Miles Consulting Design Engineers, Sandia National Laboratories, Foster Wheeler Development Corporation, University of California et Albany Research Facility. 474 p.
- MILNE, T. A., ABATZOGLOU, N. et EVANS, R. J. (1998). Biomass Gasifier "Tars" : Their Nature, Formation and Conversion. Rapport technique n° NREL/TP-570-25357, National Renewable Energy Laboratory, Golden, États-Unis. 68 p.

- MOERSCH, O., SPLIETHOFF, H. et HEIN, K. R. G. (2000). Tar quantification with a new online analyzing method. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 79–86.
- MORCOS, V. H. (1989). Energy recovery from municipal solid waste incineration - a review. *Heat Recovery Systems & CHP*, vol. 9, n° 2, p. 115–126.
- MOZAFFARIAN, M. et ZWART, R. W. R. (2003). Feasibility of Biomass/Waste-Related SNG Production Technologies. Rapport technique n° ECN-C-03-066, Energy research Centre of the Netherlands. 117 p.
- NAMIOKA, T., YOSHIKAWA, K., HATANO, H. et SUZUKI, Y. (2003). High Tar Reduction with Porous Particles for Low Temperature Biomass Gasification: Effects of Porous Particles on Tar and Gas Yields during Sawdust Pyrolysis. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, vol. 36, n° 12, p. 1440–1448.
- NARVÁEZ, I., ORÍO, A., AZNAR, M. P. et CORELLA, J. (1996). Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 35, n° 7, p. 2110–2120.
- NEEFT, J. P. A. (2005). Rationale for setup of impinger train as used in the Technical Specification of Sampling and Analysis of Tar and Particles in the Product Gases of Biomass Gasification. Rapport technique n°, SenterNovem. 14 p.
- NORTON, J. F., MAIER, M. et BAKKER, W. T. (2000). Corrosion of heat exchanger alloys exposed to a non-equilibrated CO-based sulfidizing environment at 550°C. *Materials and Corrosion*, vol. 51, n° 6, p. 424–433.
- OESCH, P., LEPPÄMÄKI, E. et STÄHLBERG, P. (1996). Sampling and characterization of high-molecular-weight polyaromatic tar compounds formed in the pressurized fluidized-bed gasification of biomass. *Fuel*, vol. 75, n° 12, p. 1406–1412.
- OLIVARES, A., AZNAR, M. P., CABALLERO, M. A., GIL, J., FRANCÉS, E. et CORELLA, J. (1997). Biomass Gasification: Produced Gas Upgrading by In-Bed Use of Dolomite. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 36, n° 12, p. 5220–5226.
- PAASEN, S. V. B., BOERRIGTER, H., KUIPERS, J., STOKES, A. M. V., STRUIJK, F. et SCHEFFER, A. (2005). Tar Dewpoint Analyser. Rapport technique n° ECN-C-05-026, Energy research Centre of the Netherlands. 32 p.
- PAASEN, S. V. B. et KIEL, J. H. A. (2004a). Tar formation in a fluidised-bed gasifier. Rapport technique n° ECN-C-04-013, Energy research Centre of the Netherlands. 58 p.
- PAASEN, S. V. B. et KIEL, J. H. A. (2004b). Tar formation in fluidised-bed gasification - Impact of gasifier operation conditions. *Dans The 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Rome, Italie.
- PAASEN, S. V. B., KIEL, J. H. A., NEEFT, J. P. A., KNOEF, H. A. M., BUFFINGA, G. J., ZIELKE, U., SJÖSTRÖM, K., BRAGE, C., HASLER, P., SIMELL, P. A., SUOMALAINEN, M., DORRINGTON, M. A. et THOMAS, L. (2002). Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases. Rapport technique n° ECN-C-02-090, Energy research Centre of the Netherlands. 95 p.
- PADBAN, N., WANG, W., YE, Z., BJERLE, I. et ODENBRAND, I. (2000). Tar Formation in Pressurized Fluidized Bed Air Gasification of Woody Biomass. *Energy & Fuels*, vol. 14, n° 3, p. 603–611.

- RAO, J. S., NEELIMA, J. et SRIKANTH, G. (2003). Design intricacies of fire tube heat recovery boiler for large utility IGCC power plants. *Dans Proceedings of the 2003 International Joint Power Generation Conference*, p. 561–569, Atlanta, États-Unis.
- RAPAGNÀ, S., JAND, N., KIENNEMANN, A. et FOSCOLO, P. U. (2000). Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass and Bioenergy*, vol. 19, n° 3, p. 187–197.
- ROLLINS, M. L., REARDON, L., NICHOLS, D., LEE, P., MOORE, M., CRIM, M., LUTTRELL, R. et HUGHES, E. (2002). Economic Evaluation of CO₂ Sequestration Technologies - Task 4, Biomass Gasification-Based Processing. Rapport technique n° DE-FC26-00NT40937, Tennessee Valley Authority. 166 p.
- SALO, K. et MOJTAHEDI, W. (1998). Fate of alkali and trace metals in biomass gasification. *Biomass and Bioenergy*, vol. 15, n° 3, p. 263–267.
- SALZMANN, R., KAUFMANN, H. P. et HASLER, P. (1996). Guideline for Sampling and Analysis of Tars, Condensates and Particulate from Biomass Gasifiers. Rapport technique n°, Verenum Research, Zurich, Suisse.
- SANDLER, S. I. (2006). *Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics*. John Wiley & Sons, Danvers, États-Unis, 4^e édition. 945 p.
- SAUNDERS, S. R. J., GOHIL, D. D. et OSBERBY, S. (1997). The combined effects of downtime corrosion and sulphidation on the degradation of commercial alloys. *Materials at High Temperatures*, vol. 14, n° 3, p. 237–243.
- SENIOR, C. L. (1997). Predicting Removal of Coal Ash Deposits in Convective Heat Exchangers. *Energy & Fuels*, vol. 11, n° 2, p. 416–420.
- SIMELL, P., KURKELA, E., STÅHLBERG, P. et HEPOLA, J. (1996). Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. *Catalysis Today*, vol. 27, n° 1-2, p. 55–62.
- SIMELL, P., STÅHLBERG, P., KURKELA, E., ALBRECHT, J., DEUTSCH, S. et SJÖSTRÖM, K. (2000). Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy*, vol. 18, n° 1, p. 19–38.
- SIMMS, N. J., NICHOLLS, J. R. et OAKEY, J. E. (2001). Materials Performance in Solid Fuel Gasification Systems. *Materials Science Forum*, vol. 369-372, n° 2, p. 947–954.
- SOUSA, L. C. (2001). Gasification of Wood, Urban Wastewood (Altholz) and other Wastes in a Fluidised Bed Reactor. Thèse de doctorat, Swiss Federal Institute of Technology Zürich. 286 p.
- SOUSA, L. C. et STUCKI, S. (1997). Gasification of Urban Waste Wood in a Fluidized Bed Reactor. *Dans Proceedings of the Third Biomass Conference of The Americas, Volume 1*, p. 447–452.
- SOUSA, L. C., STUCKI, S. et MARTI, T. (2000). Fluidized Bed Gasification of Wood, Urban Waste Wood and Wood/Plastic Mixtures. *Dans International Conference Biomass for Energy and Industry*, Séville, Espagne.
- STÅHLBERG, P., LAPPI, M., KURKELA, E., SIMELL, P., OESCH, P. et NIEMINEN, M. (1998). Sampling of contaminants from product gases of biomass gasifiers. Rapport technique n° 1903, VTT Technical Research Centre of Finland. 49 p.

- STOTT, F. H., LEKATOS, S., JORDAN, M. P., WOOD, G. C. et STACK, M. M. (1995). The interactions of sulphidation and particle erosion at high temperatures. *Materials and Corrosion*, vol. 46, n° 5, p. 261–270.
- SUNDARARAJAN, G. et ROY, M. (1997). Solid particle erosion behaviour of metallic materials at room and elevated temperatures. *Tribology International*, vol. 30, n° 5, p. 339–359.
- SUTTON, D., KELLEHER, B. et ROSS, J. R. H. (2001). Review of literature on catalysts for biomass gasification. *Fuel Processing Technology*, vol. 73, n° 3, p. 155–173.
- TECHNICAL COMMITTEE CEN/TC BT/TF 143 (2004). Biomass Gasification - Tar and Particles in Product Gases - Sampling and Analysis. Rapport technique n° TC BT/TF 143 WICSC 03002.4, European Standardisation Institute. 41 p.
- TURN, S. Q., KINOSHITA, C. M., ISHIMURA, D. M. et ZHOU, J. (1998). The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification. *Fuel*, vol. 77, n° 3, p. 135–146.
- VAN BEEK, M. C., RINDT, C. C. M., VAN STEENHOVEN, A. A. et WIJERS, J. G. (2000). Prediction of local deposition rates for gas-side particulate fouling in refuse waste incinerators. *Dans Conference: Eurotherm Seminar 65 Process Integration*, p. 1529–1541.
- VAN BEEK, M. C., RINDT, C. C. M., WIJERS, J. G. et VAN STEENHOVEN, A. A. (2001). Analysis of Fouling in Refuse Waste Incinerators. *Heat Transfer Engineering*, vol. 22, n° 1, p. 22–31.
- VAN DER DRIFT, A., CARBO, M. C. et VAN DER MEIJDEN, C. M. (2005). The TREC-module: integration of tar reduction and high-temperature filtration. Rapport technique n° ECN-RX-05-184, Energy research Centre of the Netherlands. 6 p.
- VAN DER DRIFT, A. et PELS, J. R. (2004). Product gas cooling and ash removal in biomass gasification. Rapport technique n° ECN-C-04-077, Energy research Centre of the Netherlands. 42 p.
- XU, M., BROWN, R. C. et NORTON, G. (2000). Effect of Sample Aging on the Accuracy of the International Energy Agency's Tar Measurement Protocol. *Energy & Fuels*, vol. 20, n° 1, p. 262–264.
- XU, M., BROWN, R. C., NORTON, G. et SMEENK, J. (2005). Comparison of a Solvent-Free Tar Quantification Method to the International Energy Agency's Tar Measurement Protocol. *Energy & Fuels*, vol. 19, n° 6, p. 2509–2513.
- ZEVENHOVEN, M. (2000). The Prediction of Deposit Formation in Combustion and Gasification of Biomass Fuels. Rapport technique n° 01-02, Åbo Akademi University. 24 p.
- ZEVENHOVEN, R. et KILPINEN, P. (2002). Control of pollutants in flue gases and fuel gases. Rapport technique n° TKK-ENY-4, Helsinki University of Technology et Åbo Akademi University. 298 p.

ANNEXES

Annexe A

Compositions des matériaux

Tableau A.1 – Compositions des alliages évalués pour la résistance à la corrosion au tableau 2.7.

Alliage	Composition (% massique)									
	Fe	C	Cr	Ni	Si	Al	Mn	Mo	Nb	Autres
1020	Diff.	0,17-0,23	-	-	-	-	0,3-0,6	-	-	-
T11	Diff.	0,05-0,15	1,0-1,5	-	0,5-1,0	-	0,3-0,6	0,44-0,65	-	-
409	Diff.	< 0,08	10,5-11,8	< 0,5	< 1,0	-	< 1,0	-	-	Ti(0,48-0,75)
446	Diff.	< 0,2	23-27	< 0,25	< 1,0	-	< 1,5	-	-	-
P91	Diff.	0,08-0,12	8,0-9,5	0,4	0,2-0,5	< 0,04	0,3-0,6	0,85-1,05	0,06-0,10	V(0,18-0,25)
410	Diff.	< 0,15	11,5-13,5	-	< 1,0	-	< 1,0	-	-	-
304	Diff.	< 0,08	18-20	8-10,5	< 1,0	-	< 2,0	-	-	-
310	Diff.	< 0,25	24-26	19-22	< 1,5	-	< 2,0	-	-	-
316	Diff.	0,08	16-18	10-14	< 1,0	-	< 2,0	2,0-3,0	-	-
347H	Diff.	< 0,08	17-20	9-13	< 1,0	-	< 2,0	-	< 0,8	-
Sanicro 28	Diff.	< 0,02	27	31	< 0,7	-	< 2,0	3,5	-	Cu (1,0)
800	Diff.	< 0,10	19-23	30-35	< 1,0	0,15-0,60	< 1,5	-	-	Ti(0,15-0,60)
Cronifer 45TM	23,3	0,09	27,0	Diff.	2,76	-	0,29	-	-	-
HR 160	1,7	0,06	27,8	Diff.	2,64	-	0,45	-	-	Co(30,4) Ti(0,48)
35Cr-45Ni	Diff.	0,05	36,6	45,0	0,04	0,12	-	-	0,49	-
MA 956	Diff.	0,02	19,8	0,14	-	4,6	0,12	-	-	Ti(0,5) Y ₂ O ₃ (0,5)

Annexe B

Propriétés des goudrons

Tableau B.1 – Propriétés des goudrons des chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2.

n° Pic	Nom	n° CAS	Masse molaire (g/mol)	Température de condensation (°C)	Température de solidification (°C)	Formule moléculaire
1	Toluène	108-88-3	92,14	110,6	-94,0	C ₇ H ₈
2	Éthylbenzène	100-41-4	106,17	136,2	-94,4	C ₈ H ₁₀
3	p-Xylène	106-42-3	106,17	138,4	13,2	C ₈ H ₁₀
4	Styrène	100-42-5	104,15	145,2	-31,0	C ₈ H ₈
5	o-Xylène	95-47-6	106,17	144,4	-25,0	C ₈ H ₁₀
6	Phénol	108-95-2	94,11	181,8	42,0	C ₆ H ₆ O
7	α-Méthylstyrène	98-83-9	118,18	165,5	-24,0	C ₉ H ₁₀
8	Benzonitrile	100-47-0	103,12	191,0	-31,0	C ₇ H ₅ N
9	3-Méthylstyrène	100-80-1	118,18	170,5	-81,5	C ₉ H ₁₀
10	Benzofurane	271-89-6	118,13	173,5	-18,0	C ₈ H ₆ O
11	Indène	95-13-6	116,16	182,0	-4,0	C ₉ H ₈
12	Acétophénone	98-86-2	120,15	202,0	19,5	C ₈ H ₈ O
13	2-Méthylindène	2177-47-1	130,19	183,9	-	C ₁₀ H ₁₀
14	1-Méthylindène	767-59-9	130,19	198,5	-	C ₁₀ H ₁₀
15	Azulène	275-51-4	128,17	242,0	99,0	C ₁₀ H ₈
16	Naphtalène	91-20-3	128,17	218,0	80,5	C ₁₀ H ₈
17	2-Méthylnaphtalène	91-57-6	142,20	241,1	35,0	C ₁₁ H ₁₀
18	1-Méthylnaphtalène	90-12-0	142,20	244,6	-20,5	C ₁₁ H ₁₀
19	Biphényle	92-52-4	154,21	255,0	69,0	C ₁₂ H ₁₀
20	2-Vinylnaphtalène	827-54-3	154,21	270,0 ¹	66,0	C ₁₂ H ₁₀
21	Acénaphtylène	208-96-8	152,19	275,0	90,0	C ₁₂ H ₈
22	Fluorène	86-73-7	166,22	297,3	114,0	C ₁₃ H ₁₀
23	Phénanthrène	85-01-8	178,23	340,3	99,0	C ₁₄ H ₁₀
24	2-Phénylnaphtalène	612-94-2	204,26	345,0	102,0	C ₁₆ H ₁₂

suite à la page suivante

Tableau B.1 – suite

n° Pic	Nom	n° CAS	Masse molaire (g/mol)	Température de condensation (°C)	Température de solidification (°C)	Formule moléculaire
A	Anthracène	120-12-7	178,23	341,0	215,0	C ₁₄ H ₁₀
B	1-Phénylnaphtalène	605-02-7	204,27	334,0	-	C ₁₆ H ₁₂
C	1-Méthylphénanthrène	832-69-9	192,26	343,0 ¹	-	C ₁₅ H ₁₂
D	Fluoranthène	206-44-0	202,25	383,0	108,0	C ₁₆ H ₁₀
E	Pyrène	129-00-0	202,25	394,8	150,0	C ₁₆ H ₁₀
F	m-Terphényle	92-06-8	230,30	379,0	86,0	C ₁₈ H ₁₄
G	p-Terphényle	92-94-4	230,30	389,0	212,5	C ₁₈ H ₁₄
H	2,3-Benzofluorène	243-17-4	216,28	401,4	212,0	C ₁₇ H ₁₂
I	Triphénylène	217-59-4	228,29	438,0	196,5	C ₁₈ H ₁₂
J	Chrysène	218-01-9	228,29	448,0	253,0	C ₁₈ H ₁₂

¹ Approximations à partir du diagramme de Cox de la figure B.1

Tableau B.2 – Coefficients de régression de la pression de vapeur pour le modèle de calcul de point de rosée.

n° Pic	Nom	Coefficients de régression ^{1,2}						Température (°C)	
		a	b	c	d	e	f	Minimum	Maximum
-	Azote	35,4113	-966,24	0	-4,31849	$7,93190 \times 10^{-5}$	2,0	-211,15	-146,96
-	Argon	31,3797	-1039,07	0	-3,40783	$4,80285 \times 10^{-5}$	2,0	-189,15	-122,44
-	Hydrogène	9,1827	-107,93	0	0,16410	$6,02180 \times 10^{-4}$	2,0	-260,15	-241,15
-	Monoxyde de carbone	41,6550	-1109,88	0	-5,45484	$8,63768 \times 10^{-5}$	2,0	-203,15	-140,25
-	Dioxyde de carbone	133,6200	-4735,00	0	-21,26700	$4,09090 \times 10^{-2}$	1,0	-57,15	30,95
-	Méthane	31,3500	-1307,52	0	-3,26134	$2,94180 \times 10^{-5}$	2,0	-182,15	-82,75
-	Éthylène	48,1101	-2473,65	0	-5,73618	$1,93705 \times 10^{-5}$	2,0	-168,15	9,21
-	Éthane	44,0103	-2568,82	0	-4,97635	$1,46447 \times 10^{-5}$	2,0	-140,15	32,25
-	Propylène	58,3524	-3591,08	0	-7,10916	$1,40078 \times 10^{-5}$	2,0	-143,15	91,75
-	Propane	52,3785	-3490,55	0	-6,10875	$1,11869 \times 10^{-5}$	2,0	-128,15	96,65
-	Eau	65,9278	-7227,53	0	-7,17695	$4,03130 \times 10^{-6}$	2,0	1,85	374,15
1	Toluène	76,4511	-6995,00	0	-9,16350	$6,22500 \times 10^{-6}$	2,0	-94,97	318,64
2	Éthylbenzène	81,3381	-7691,10	0	-9,79700	$5,93100 \times 10^{-6}$	2,0	-95,00	343,95
3	p-Xylène	91,2505	-8121,25	0	-11,31880	$7,30555 \times 10^{-6}$	2,0	13,26	343,11
4	Styrène	99,0222	-8685,90	0	-12,42000	$7,55829 \times 10^{-6}$	2,0	-30,61	362,85
5	o-Xylène	83,7360	-7960,80	0	-10,12600	$6,01500 \times 10^{-6}$	2,0	-25,17	357,22
6	Phénol	128,8400	-11676,50	0	-16,36900	$7,84630 \times 10^{-6}$	2,0	96,95	421,05
7	α -Méthylstyrène	66,9539	-7615,60	0	-7,50361	$3,38767 \times 10^{-6}$	2,0	-23,20	380,85
8	Benzonitrile	83,5575	-9016,98	0	-9,85121	$4,51815 \times 10^{-6}$	2,0	-12,75	426,20
9	3-Méthylstyrène	101,2570	-9366,83	0	-12,60070	$6,33547 \times 10^{-6}$	2,0	171,65	401,65
10	Benzofurane	-	-	-	-	$7,93376 \times 10^{-2}$	1,05012	-	-
11	Indène	141,3170	-11340,00	0	-18,63970	$1,10412 \times 10^{-5}$	2,0	-1,45	413,85
12	Acétophénone	79,2841	-9036,29	0	-9,16627	$3,73507 \times 10^{-6}$	2,0	24,85	440,85
13	2-Méthylindène	54,9240	-7582,20	0	-5,51460	$3,02770 \times 10^{-18}$	6,0	80,00	410,85
14	1-Méthylindène	85,4898	-9155,43	0	-10,14300	$4,39920 \times 10^{-6}$	2,0	76,85	428,85

suite à la page suivante

Tableau B.2 – suite

n° Pic	Nom	Coefficients de régression ^{1,2}						Température (°C)	
		a	b	c	d	e	f	Minimum	Maximum
15	Azulène	-	-	-	-	$4,42626 \times 10^{-3}$	1,23149	-	-
16	Naphtalène	85,8616	-9555,60	0	-10,12470	$3,95543 \times 10^{-6}$	2,0	123,85	475,50
17	2-Méthylnaphtalène	127,4020	-12102,80	0	-16,19480	$6,96588 \times 10^{-6}$	2,0	34,58	476,85
18	1-Méthylnaphtalène	66,8080	-9103,18	0	-7,22528	$2,06199 \times 10^{-6}$	2,0	-30,48	498,89
19	Biphényle	82,3546	-10221,20	0	-9,44576	$2,98047 \times 10^{-6}$	2,0	68,85	515,85
20	2-Vinylnaphtalène	-	-	-	-	$1,38378 \times 10^{-3}$	1,29799	-	-
21	Acénaphtylène	67,7692	-10061,00	0	-7,09289	$1,40226 \times 10^{-18}$	6,0	89,50	518,85
22	Fluorène	122,1820	-12346,90	0	-16,05900	$1,05219 \times 10^{-2}$	1,0	114,79	596,85
23	Phénanthrène	113,7720	-13218,80	0	-13,93470	$4,91439 \times 10^{-6}$	2,0	99,23	596,10
24	2-Phénylnaphtalène	19,0039	-8892,43	0	0,00000	0,00000	2,0	185,00	345,00
A	Anthracène	154,5920	-15682,20	0	-19,80720	$7,17363 \times 10^{-6}$	2,0	215,78	598,85
B	1-Phénylnaphtalène	17,9609	-8100,97	0	0,00000	0,00000	2,0	190,00	334,00
C	1-Méthylphénanthrène	-	-	-	-	$1,59800 \times 10^{-4}$	1,38775	-	-
D	Fluoranthène	102,2240	-13001,80	0	-12,29080	$4,49744 \times 10^{-6}$	2,0	110,18	631,85
E	Pyrène	107,8280	-14128,80	0	-12,86030	$3,56182 \times 10^{-6}$	2,0	150,66	662,85
F	m-Terphényle	111,1060	-14797,50	0	-13,13700	$3,23892 \times 10^{-6}$	2,0	86,85	651,70
G	p-Terphényle	118,3640	-15342,60	0	-14,13370	$3,32700 \times 10^{-6}$	2,0	211,85	652,80
H	2,3-Benzofluorène	-	-	-	-	$1,70500 \times 10^{-5}$	1,51487	-	-
I	Triphénylène	-	-	-	-	$4,42000 \times 10^{-6}$	1,58793	-	-
J	Chrysène	133,5970	-17789,00	0	-16,10060	$3,36275 \times 10^{-6}$	2,0	258,00	705,85

¹ La pression de vapeur des substances ayant six coefficients de régression se calcule à l'aide de

$$\ln(P^{\text{vap}}) = a + \frac{b}{T+c} + d \ln(T) + eT^f, \text{ où } P^{\text{vap}} \text{ est en kPa et } T \text{ est en K. Les coefficients proviennent du logiciel Hysys v3.0.1.}$$

² La pression de vapeur des substances ayant deux coefficients de régression se calcule à l'aide de $P^{\text{vap}} = e (P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}})^f$, où P^{vap} et $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}$ sont en kPa. Les coefficients proviennent du diagramme de Cox de la figure B.1

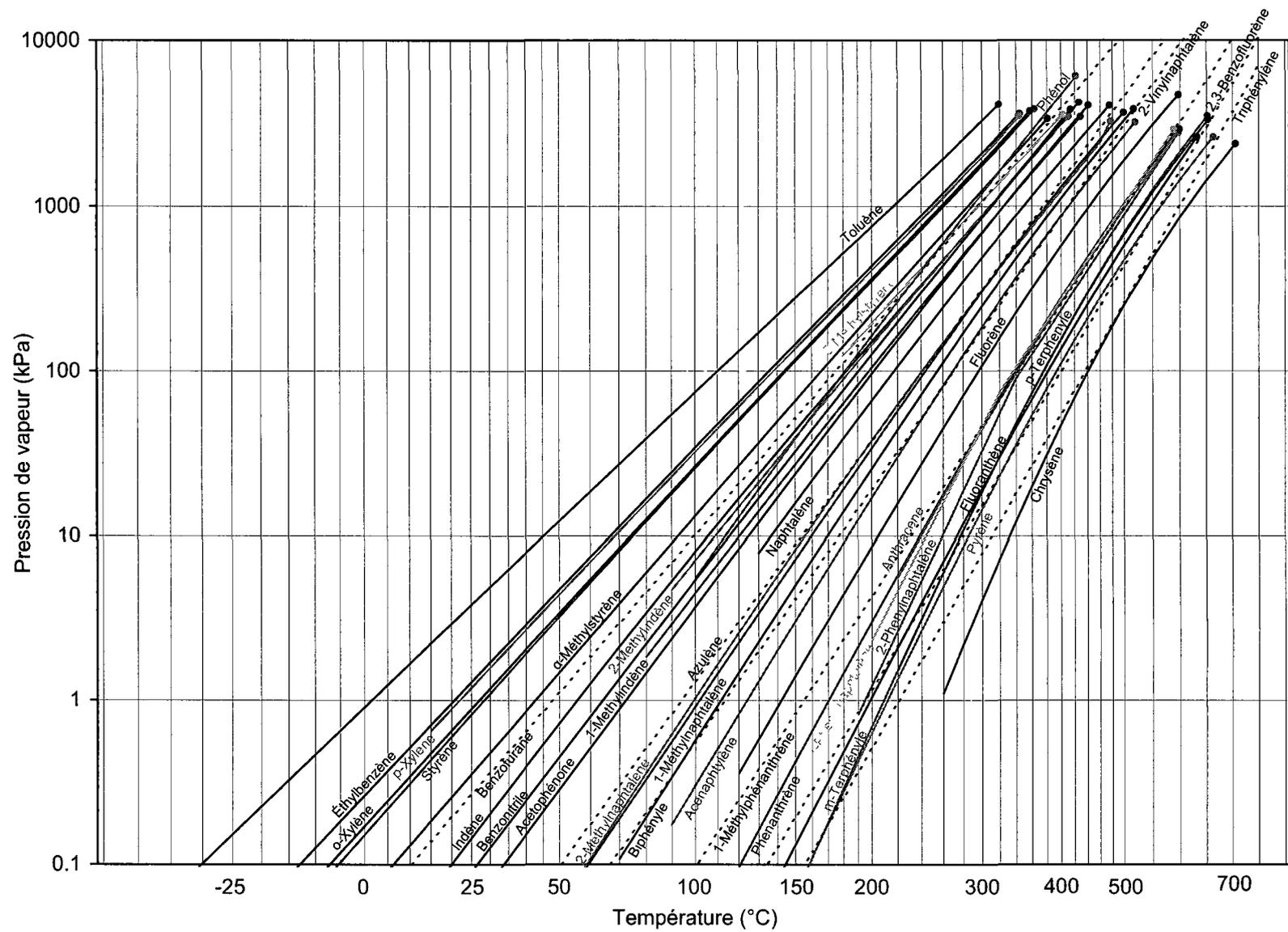
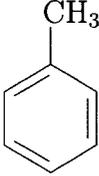
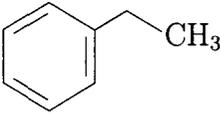
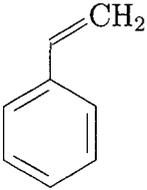
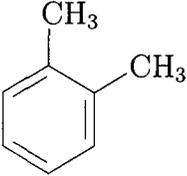
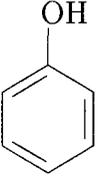
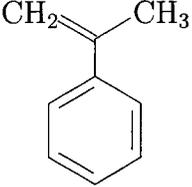
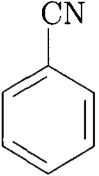
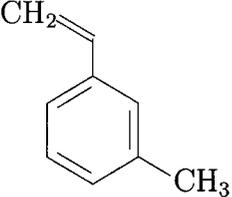
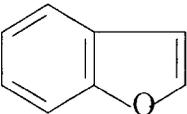
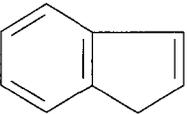
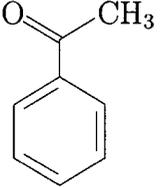


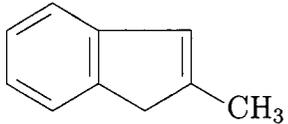
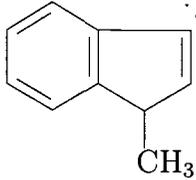
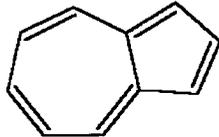
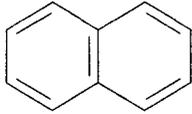
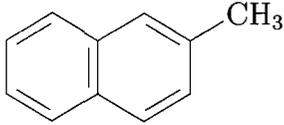
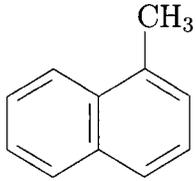
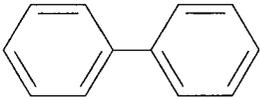
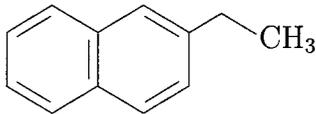
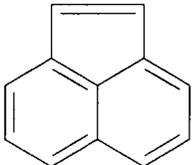
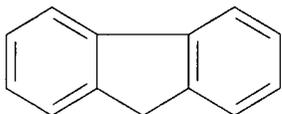
Figure B.1 – Diagramme de Cox pour les goudrons inclus dans le modèle de calcul de point de rosée.

Tableau B.3 – Structures moléculaires des goudrons des chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2.

<p>Pic n° 1 Toluène - C₇H₈</p> 	<p>Pic n° 2 Éthylbenzène - C₈H₁₀</p> 	<p>Pic n° 3 p-Xylène - C₈H₁₀</p> 
<p>Pic n° 4 Styrène - C₈H₈</p> 	<p>Pic n° 5 o-Xylène - C₈H₁₀</p> 	<p>Pic n° 6 Phénol - C₆H₆O</p> 
<p>Pic n° 7 α-Méthylstyrène - C₉H₁₀</p> 	<p>Pic n° 8 Benzonitrile - C₇H₅N</p> 	<p>Pic n° 9 3-Méthylstyrène - C₉H₁₀</p> 
<p>Pic n° 10 Benzofurane - C₈H₆O</p> 	<p>Pic n° 11 Indène - C₉H₈</p> 	<p>Pic n° 12 Acétophénone - C₈H₈O</p> 

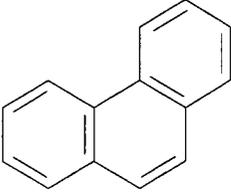
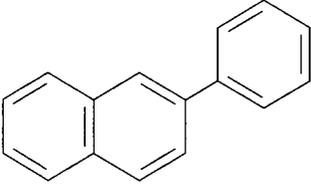
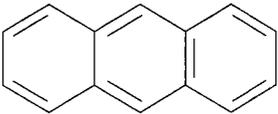
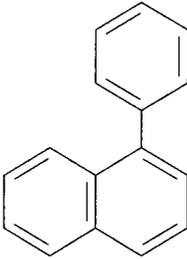
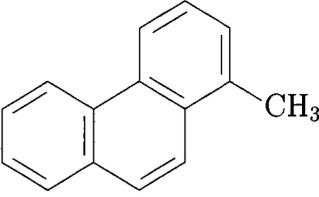
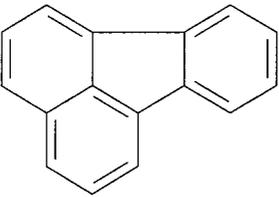
suite à la page suivante

Tableau B.3 – suite

<p>Pic n° 13 2-Méthylindène - $C_{10}H_{10}$</p> 	<p>Pic n° 14 1-Méthylindène - $C_{10}H_{10}$</p> 	<p>Pic n° 15 Azulène - $C_{10}H_8$</p> 	
<p>Pic n° 16 Naphthalène - $C_{10}H_8$</p> 	<p>Pic n° 17 2-Méthylnaphtalène - $C_{11}H_{10}$</p> 	<p>Pic n° 18 1-Méthylnaphtalène - $C_{11}H_{10}$</p> 	
<p>Pic n° 19 Biphényle - $C_{12}H_{10}$</p> 		<p>Pic n° 20 2-Vinylnaphtalène - $C_{12}H_{10}$</p> 	
<p>Pic n° 21 Acénaphtylène - $C_{12}H_8$</p> 		<p>Pic n° 22 Fluorène - $C_{13}H_{10}$</p> 	

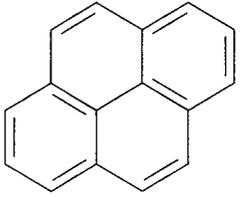
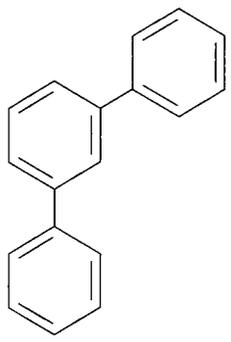
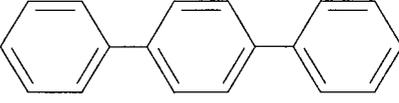
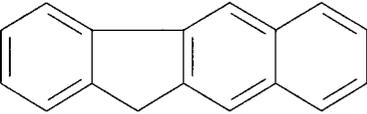
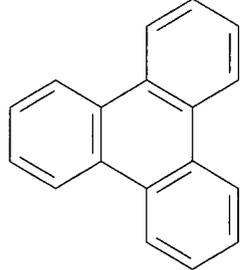
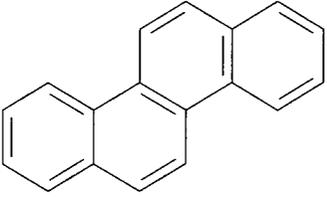
suite à la page suivante

Tableau B.3 – suite

<p>Pic n° 23 Phénanthrène - $C_{14}H_{10}$</p> 	<p>Pic n° 24 2-Phénylnaphtalène - $C_{16}H_{12}$</p> 
<p>Pic A Anthracène - $C_{14}H_{10}$</p> 	<p>Pic B 1-Phénylnaphtalène - $C_{16}H_{12}$</p> 
<p>Pic C 1-Méthylphénanthrène - $C_{15}H_{12}$</p> 	<p>Pic D Fluoranthène - $C_{16}H_{10}$</p> 

suite à la page suivante

Tableau B.3 – suite

<p>Pic E Pyrène - $C_{16}H_{10}$</p> 	<p>Pic F m-Terphényle - $C_{18}H_{14}$</p> 
<p>Pic G p-Terphényle - $C_{18}H_{14}$</p> 	<p>Pic H 2,3-Benzofluorène - $C_{17}H_{12}$</p> 
<p>Pic I Triphénylène - $C_{18}H_{12}$</p> 	<p>Pic J Chrysène - $C_{18}H_{12}$</p> 

Annexe C

Compositions de goudrons

Tableau C.1 – Compositions de goudrons utilisées pour la validation du modèle de calcul de point de rosée à l'aide de Hysys.

Goudron	Proportion molaire (%)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Toluène	31,22	22,81	30,88	6,17	21,11	27,86	5,07	12,12	1,82
Éthylbenzène	6,19	4,52	6,12	1,22	4,19	5,53	1,01	2,41	0,36
p-Xylène	4,70	3,43	4,65	0,93	3,18	4,20	0,76	1,83	0,28
Styrène	38,93	28,44	38,51	7,70	26,33	34,74	6,33	15,12	2,28
o-Xylène	2,29	1,67	2,27	0,45	1,55	2,04	0,37	0,89	0,13
Phénol	3,22	2,35	3,19	0,64	2,18	2,88	0,52	1,25	0,19
α-Méthylstyrène	3,31	2,42	3,28	0,66	2,24	2,96	0,54	1,29	0,19
Benzonitrile	1,74	1,27	1,72	0,34	1,18	1,55	0,28	0,68	0,10
3-Méthylstyrène	2,35	1,72	2,32	0,46	1,59	2,10	0,38	0,91	0,14
Benzofurane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indène	0,68	4,98	0,67	13,48	4,61	0,61	11,08	2,65	3,98
Acétophénone	1,94	1,42	1,92	0,38	1,31	1,73	0,32	0,75	0,11
2-Méthylindène	0,21	1,51	0,20	4,09	1,40	0,18	3,36	0,80	1,21
1-Méthylindène	0,18	1,32	0,18	3,58	1,22	0,16	2,94	0,70	1,06
Azulène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphtalène	1,51	11,05	1,50	29,89	10,23	1,35	24,57	5,87	8,84
2-Méthylnaphtalène	0,45	3,28	0,44	8,89	3,04	0,40	7,31	1,75	2,63
1-Méthylnaphtalène	0,35	2,56	0,35	6,93	2,37	0,31	5,70	1,36	2,05
Biphényle	0,60	4,35	0,59	11,77	4,03	0,53	9,68	2,31	3,48
2-Vinylnaphtalène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acénaphtylène	0,03	0,20	0,27	0,54	1,86	2,46	4,47	10,69	16,08
Fluorène	0,02	0,12	0,16	0,32	1,08	1,43	2,60	6,21	9,34
Phénanthrène	0,03	0,23	0,31	0,62	2,11	2,78	5,07	12,11	18,22
Anthracène	0,01	0,06	0,08	0,16	0,56	0,74	1,35	3,23	4,86
1-Phénylnaphtalène	0,01	0,06	0,08	0,15	0,52	0,68	1,24	2,96	4,46
1-Méthylphénanthrène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Phénylnaphtalène	0,02	0,12	0,16	0,31	1,07	1,41	2,56	6,12	9,21
Fluoranthène	0,00	0,02	0,03	0,06	0,19	0,25	0,45	1,08	1,62
Pyrène	0,00	0,03	0,05	0,10	0,32	0,43	0,78	1,86	2,80
m-Terphényle	0,00	0,02	0,02	0,05	0,17	0,22	0,40	0,97	1,45
p-Terphényle	0,01	0,02	0,03	0,06	0,19	0,25	0,46	1,11	1,66
2,3-Benzofluorène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triphénylène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysène	0,00	0,02	0,02	0,05	0,17	0,22	0,40	0,97	1,45
	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tableau C.2 – Compositions de goudrons utilisées pour la validation du modèle de calcul de point de rosée à l'aide du modèle du ECN.

Goudron	Proportion molaire (%)								
	A	B	C	D	E	F	G	H	I
Toluène	34,60	25,31	34,29	6,87	23,74	31,47	5,82	14,66	2,31
Éthylbenzène	6,86	5,02	6,80	1,36	4,71	6,24	1,16	2,91	0,46
p-Xylène	5,21	3,81	5,16	1,03	3,57	4,74	0,88	2,21	0,35
Styrène	43,14	31,56	42,76	8,57	29,61	39,25	7,26	18,28	2,88
o-Xylène	2,54	1,86	2,52	0,50	1,74	2,31	0,43	1,08	0,17
Phénol	3,57	2,61	3,54	0,71	2,45	3,25	0,60	1,51	0,24
α-Méthylstyrène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzonitrile	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Méthylstyrène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzofurane	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Indène	0,75	5,52	0,75	14,99	5,18	0,69	12,72	3,20	5,04
Acétophénone	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Méthylindène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Méthylindène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Azulène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Naphtalène	1,68	12,26	1,66	33,26	11,50	1,52	28,21	7,10	11,19
2-Méthylnaphtalène	0,50	3,65	0,49	9,89	3,42	0,45	8,39	2,11	3,33
1-Méthylnaphtalène	0,39	2,84	0,39	7,72	2,67	0,35	6,54	1,65	2,60
Biphényle	0,66	4,83	0,65	13,10	4,53	0,60	11,11	2,79	4,41
2-Vinylnaphtalène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Acénaphtylène	0,03	0,22	0,30	0,61	2,09	2,78	5,13	12,92	20,37
Fluorène	0,02	0,13	0,18	0,35	1,22	1,61	2,98	7,50	11,83
Phénanthrène	0,03	0,25	0,34	0,69	2,37	3,14	5,81	14,63	23,07
Anthracène	0,01	0,07	0,09	0,18	0,63	0,84	1,55	3,90	6,15
1-Phénylnaphtalène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
1-Méthylphénanthrène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2-Phénylnaphtalène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fluoranthène	0,00	0,02	0,03	0,06	0,21	0,28	0,52	1,30	2,05
Pyrène	0,01	0,04	0,05	0,11	0,36	0,48	0,89	2,25	3,55
m-Terphényle	-	-	-	-	-	-	-	-	-
p-Terphényle	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2,3-Benzofluorène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Triphénylène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Chrysène	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%

Tableau C.3 – Surfaces des pics des goudrons identifiés
dans les chromatogrammes des figures 4.1 et 4.2.

n° Pic	Goudron	Surface de tous les pics identifiés (%)		Surface des pics communs aux deux figures (%)		Surface des pics en combinant les deux figures (%)
		Figure 4.1	Figure 4.2	Figure 4.1	Figure 4.2	
1	Toluène	20,00	-	-	-	20,14
2	Éthylbenzène	3,97	-	-	-	4,00
3	p-Xylène	3,01	-	-	-	3,03
4	Styrène	24,94	-	-	-	25,12
5	o-Xylène	1,47	-	-	-	1,48
6	Phénol	2,06	-	-	-	2,08
7	α -Méthylstyrène	2,37	4,42	5,33	4,52	2,14
8	Benzonitrile	1,33	2,14	2,98	2,19	1,12
9	3-Méthylstyrène	1,30	4,04	2,91	4,14	1,52
10	Benzofurane	1,83	2,30	4,11	2,36	1,41
11	Indène	4,62	9,72	10,37	9,95	4,40
12	Acétophénone	1,81	1,59	4,07	1,63	1,25
13	2-Méthylindène	1,33	3,13	2,98	3,20	1,33
14	1-Méthylindène	1,08	2,92	2,43	2,99	1,17
15	Azulène	1,24	2,39	2,78	2,45	1,13
16	Naphtalène	10,26	21,53	23,03	22,05	9,76
17	2-Méthylnaphtalène	2,83	6,93	6,36	7,09	2,90
18	1-Méthylnaphtalène	2,17	5,49	4,87	5,62	2,26
19	Biphényle	3,94	8,72	8,84	8,93	3,84
20	2-Vinylnaphtalène	0,96	3,00	2,15	3,08	1,12
21	Acénaphtylène	1,80	4,07	4,04	4,17	1,78
22	Fluorène	0,99	2,49	2,23	2,55	1,03
23	Phénanthrène	1,95	4,83	4,38	4,95	2,01
24	2-Phénylnaphtalène	0,88	2,70	1,97	2,76	1,02

suite à la page suivante

Tableau C.3 – suite

n° Pic	Goudron	Surface de tous les pics identifiés (%)		Surface des pics communs aux deux figures (%)		Surface des pics en combinant les deux figures (%)
		Figure 4.1	Figure 4.2	Figure 4.1	Figure 4.2	
A	Anthracène	0,49	1,35	1,11	1,39	0,54
B	1-Phénylnaphtalène	0,41	1,35	0,91	1,38	0,49
C	1-Méthylphénanthrène	0,61	1,05	1,37	1,07	0,53
D	Fluoranthène	-	0,67	-	-	0,18
E	Pyrène	0,24	0,89	0,54	0,91	0,31
F	m-Terphényle	-	0,42	-	-	0,16
G	p-Terphényle	0,11	0,61	0,24	0,62	0,18
H	2,3-Benzofluorène	-	0,59	-	-	0,29
I	Triphénylène	-	0,28	-	-	0,12
J	Chrysène	-	0,38	-	-	0,16
		100,00%	100,00%	100,00%	100,00%	100,00%