

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et
Aéronautique (N°522)

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramique et Traitements de Surface (UMR CNRS 6638)

Thèse N° 67 - 2009

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue par

Hélène LORCET

Le 1er Décembre 2009

Contribution à l'étude et à la modélisation de la pyro- gazéification de biomasse par plasma thermique

Thèse dirigée par Armelle VARDELLE & Christian LATGE

Co-encadrants : Meryl Brothier, David Guénadou, Gilles Mariaux

Jury

Rapporteurs

L. FULCHERI	Maître de Recherche HDR	ENSMP, Sophia-Antipolis
A. NZIHOU	Professeur	ENSTIM, Albi

Examineurs

J. AMOUROUX	Professeur	ENSCP, Université Paris VI
A. VARDELLE,	Professeur	SPCTS, Université de Limoges
C. LATGE,	Professeur INSTN	CEA Cadarache, St Paul lès Durance
D. GUENADOU	Ingénieur	CEA Cadarache, St Paul lès Durance
P. SEGUIN	Ingénieur	CNIM, La Seyne sur Mer

Invités

M. BROTHIER	Ingénieur	CEA Cadarache, St Paul lès Durance
G. MARIAUX	Maître de conférences	SPCTS, Université de Limoges
E. MEILLOT	Ingénieur Recherche	CEA Le Ripault, Monts
U. MICHON	Ingénieur R&D	EUROPLASMA, Bordeaux

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique, Énergétique et
Aéronautique (N°522)

Faculté des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramique et Traitements de Surface (UMR CNRS 6638)

Thèse N° - 2009

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Présentée et soutenue par

Hélène LORCET

Le 1er Décembre 2009

Contribution à l'étude et à la modélisation de la pyro- gazéification de biomasse par plasma thermique

Thèse dirigée par Armelle VARDELLE & Christian LATGE

Co-encadrants : Meryl Brothier, David Guénadou, Gilles Mariaux

Jury

Rapporteurs

L. FULCHERI	Maître de Recherche HDR	ENSMP, Sophia-Antipolis
A. NZIHOU	Professeur	ENSTIM, Albi

Examineurs

J. AMOUROUX	Professeur	ENSCP, Université Paris VI
A. VARDELLE,	Professeur	SPCTS, Université de Limoges
C. LATGE,	Professeur INSTN	CEA Cadarache, St Paul lès Durance
D. GUENADOU	Ingénieur	CEA Cadarache, St Paul lès Durance
P. SEGUIN	Ingénieur	CNIM, La Seyne sur Mer

Invités

M. BROTHIER	Ingénieur	CEA Cadarache, St Paul lès Durance
G. MARIAUX	Maître de conférences	SPCTS, Université de Limoges
E. MEILLOT	Ingénieur Recherche	CEA Le Ripault, Monts
U. MICHON	Ingénieur R&D	EUROPLASMA, Bordeaux

RESUME

Dans le contexte énergétique et environnemental actuel, la diversification des ressources énergétiques suscite un intérêt croissant. En France, la biomasse constitue une réserve énergétique importante pouvant être valorisée par différentes filières dont la production de biocarburants par pyro-gazéification.

Dans ce contexte, les présents travaux s'attachent à étudier un procédé innovant de pyro-gazéification d'huile de pyrolyse basé sur l'utilisation d'un plasma thermique. Plus précisément, sur la base d'une double approche expérimentale et numérique, cette thèse vise à comprendre et modéliser les mécanismes jouant un rôle prépondérant lors de la transformation thermochimique de bio-huile dans un écoulement plasma. Il s'agit, en particulier, d'évaluer l'apport d'un plasma thermique sur l'efficacité de la transformation, le but étant de produire un gaz riche en monoxyde de carbone et en hydrogène avec des teneurs en goudrons* inférieures à $0,1 \text{ mg.Nm}^{-3}$.

La revue des données de la littérature a conduit à deux interrogations principales sur la manière d'étudier et de modéliser (i) la cinétique de pyro-gazéification de bio-huile en milieu plasma et (ii) la fragmentation primaire et secondaire d'un jet liquide par un écoulement plasma transverse. Face à la complexité des mécanismes hydrodynamiques et chimiques mis en jeu dans un tel procédé, une méthodologie visant à étudier distinctement chacune de ces étapes clés du processus a été mise en œuvre.

Ainsi une partie du travail réalisé porte sur l'étude expérimentale et numérique des interactions plasma – liquide. Les mesures expérimentales, obtenues grâce à une technique de diagnostic optique basée sur le principe d'ombroscopie, ont permis de caractériser et d'identifier les phénomènes impliqués dans la fragmentation d'un jet d'eau liquide par un écoulement plasma transverse ($100 < We_g < 800$ et $180 < We_l < 500$). Ces derniers s'apparentent essentiellement à un mécanisme de rupture en peigne pour la fragmentation du jet et à un mécanisme par arrachement pour la fragmentation des gouttes, deux mécanismes déjà mis en évidence dans la littérature mais en écoulement froids. Ces mesures ont confirmé la rapidité des phénomènes de fragmentation, caractérisés par des temps de l'ordre de la centaine de microsecondes. Sur la base de ces mesures expérimentales, un modèle numérique développé

sous le logiciel Fluent a été validé. Deux modèles de fragmentation ont été testés, à savoir le modèle TAB et le modèle Wave. Cependant, seul ce dernier permet d'obtenir des résultats en accord avec l'expérimentation. Une fois le modèle validé pour des gouttes d'eau, des calculs ont été réalisés pour prédire la fragmentation de gouttes d'huile de pyrolyse, pour lesquelles l'effet des forces visqueuses ne peut être négligé.

Parallèlement, des travaux ont été réalisés afin d'étudier les cinétiques réactionnelles de pyro-gazéification en milieu plasma et d'évaluer l'effet thermique du plasma sur la conversion d'huile de pyrolyse. Une double approche expérimentale et modélisation a également été menée afin d'extrapoler les résultats et de préciser les mécanismes régissant la transformation chimique. En premier lieu, du fait de la complexité chimique des huiles de pyrolyse, une huile modèle, composée de 9 molécules a été définie sur la base de critères identifiés comme pertinents par rapport aux caractéristiques du procédé étudié. Par la suite, des essais ont été réalisés avec des mélanges de gaz plasmagènes inertes (argon – hélium (0-75%)) sur quatre produits (huile de pyrolyse, méthane, éthanol et acide acétique) injectés sous la forme de liquide ou de gaz afin, dans ce dernier cas, de s'affranchir des phénomènes hydrodynamiques de fragmentation. Quelque soit le réactif considéré, un gaz de synthèse constitué à plus de 85% en H₂ et CO a été obtenu. Les mesures d'impuretés organiques conduisent à ces concentrations inférieures au g.Nm⁻³. Trois paramètres principaux régissent la conversion des molécules organiques en gaz de synthèse, à savoir : le rapport entre l'enthalpie spécifique du plasma et l'enthalpie réactionnelle, la nature des gaz plasmagènes et la configuration de l'injection. En fonction de ces paramètres, 14 à 50 % des réactifs introduits sont convertis en gaz de synthèse au sein d'un volume réactionnel inférieur à la dizaine de millilitres. Ces résultats expérimentaux, confirmés et extrapolés par le modèle numérique, ont montré que, dans les conditions de cette étude, les cinétiques réactionnelles ne sont pas limitantes pour le procédé. Par conséquent, l'optimisation du procédé allothermique plasma passe par la définition de critères (nature du gaz plasmagène, ratio enthalpique) permettant d'augmenter le volume réactionnel plasma et donc le temps de séjour des réactifs.

Mots Clés : Plasma thermique, biocarburant, procédé allothermique, pyro-gazéification, bio-huile, goudron, interaction plasma -goutte, fragmentation.

ABSTRACT

The energy and environmental context of the last decades has led to a growing interest in the diversification of the energetic sources. In France, biomass represents a huge reservoir of bio-energy which could be valorised by different systems as the production of biofuels.

In this context, this work deals with an innovating allothermal process consisting in the thermochemical transformation of bio-oil, a product obtained from flash pyrolysis of biomass by using a thermal plasma torch. More precisely, combining a numerical and experimental approach, the present study aims to understand and model the mechanisms playing a key role in the gasification of a liquid jet of bio-oil injected in a plasma cross-flow. Moreover, it consists in evaluating the specific thermal effect of plasma on the efficiency of chemical transformation of biomass.

The literature survey has led to two main questions about the way to study and model (i) the kinetic of bio-oil gasification in a plasma medium and (ii) the primary and secondary break-up of a liquid jet in the plasma flow. Considering the complexity of hydrodynamic and chemical phenomena involved in such a process, a methodology aiming at studying each step separately was proposed.

So, this study is interested in the liquid-plasma interactions from a numerical and experimental point of view. The mechanisms involved in the break-up of a water liquid jet by a cross plasma-flow ($100 < We_g < 800$ et $180 < We_l < 500$) was characterized by experimental measurements, obtained using an optical system based on the principle of shadowgraphy. These mechanisms were identified as bag type-jet for the break-up of the liquid column and sheet stripping in the case of droplet break-up. These two mechanisms have already been encountered for cold transverse gas flows. Moreover, these measurements have shown that breakup mechanisms are characterized by break-up time below $100\mu s$. Based on these experimental results, a numerical model was developed with Fluent software and validated. Two models of droplet fragmentation were tested: The Taylor analogy break-up model and the wave model. Only the latter was able to predict the results observed during the experiments. Once validated, the model was used to simulate the fragmentation of bio-oil

droplets, for which the effect of viscosity forces play a significant role in the break-up process.

At the same time, some works have been conducted in order to study the kinetics of gasification in a thermal plasma flow and evaluate the thermal effect of the plasma on the conversion of bio-oil into syngas. A double approach, combining experiments and numerical model, was also used in order to extrapolate the results and better understand the mechanisms governing the chemical transformation. In a first time, because of the chemical complexity of the system plasma – pyrolysis oil, a model bio-oil, consisting of nine compounds was defined considering relevant criteria for the process. Then, some experiments were carried out with inert plasma gas (mixture of argon-helium (0-75%)) and four organic compounds (bio-oil, methane, ethanol and acetic acid) injected in the form of a liquid jet or a gas flow. The latter configuration with only gas was selected to avoid the influence of break-up on the conversion. Whatever the reactants injected, a syngas composed mainly of hydrogen and carbon monoxide (> 95% vol.) was obtained and the concentration of organic impurities was below 1 g.Nm⁻³. Three parameters governed the chemical conversion of organic compound into syngas, namely: the ratio between the specific plasma enthalpy to reaction enthalpy, the nature of the plasma-forming gas and the injection geometry. So depending on the operating conditions, 14 to 50 % of the reactants were converted into syngas in a very small reaction volume (below 10 millilitres).

These experimental results, validated and extrapolated with the numerical model, have led to the conclusions that kinetic is not the limiting step in the studied process. Consequently, the optimization of an allothermal plasma process goes through the definition of criteria (nature of plasma gas, enthalpic ratio) in order to increase the reaction plasma volume so the residence time.

Key Words: Thermal plasma, biofuel, allothermal process, gasification, pyrolysis oil, tars, plasma – droplet interactions, break-up.

REMERCIEMENTS

Et voilà, trois années sont passées et la thèse est (enfin ?) finie.

Ces années ont été pour moi une opportunité de mener un projet scientifique et technique dont le résultat principal est synthétisé dans ce mémoire. Mais l'aboutissement final de ce travail n'aurait pu être sans les nombreuses rencontres et échanges humains qui ont marqué ce travail d'équipe. Chacune d'entre elles a, à des degrés divers, apporté une contribution positive à sa réalisation et c'est avec plaisir et émotion, aujourd'hui, que je tenais à remercier l'ensemble de ces personnes.

Ce travail a été effectué en collaboration entre les équipes du Laboratoire des Sciences de Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) de l'Université de Limoges, dirigé par Thierry Chartier et l'équipe Biomasse du Laboratoire des Procédés physico-chimiques sur les Caloporteurs (DTN/STPA/LPC) au CEA Cadarache, dirigé par Christian Poletiko et Christophe Perrais. Je tiens tout d'abord à leur exprimer ma sincère gratitude pour m'avoir accueillie dans leur unité respective.

Je tiens également à adresser mes remerciements à l'ensemble des membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Plus particulièrement, mes remerciements vont à Monsieur Jacques Amouroux, Professeur de l'ENSCP, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et Messieurs Ange Nzihou et Laurent Fulcheri pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs avis et remarques sur ce travail sont autant d'éléments constructifs pour les études futures et je leur en suis reconnaissante. Merci également à Messieurs Philippe Seguin, Ingénieur à la CNIM, et Ulysse Michon, Ingénieur chez Europlasma, d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse et avoir ainsi apporté une vision industrielle appliquée à ces travaux de recherche. Enfin, je tiens à remercier Monsieur Eric Meillot, Ingénieur de recherche au CEA du Ripault, pour sa participation à mon jury de thèse mais plus globalement pour son aide bienveillante et ses conseils judicieux qu'il m'a prodigués tout au long de ces trois années de thèse.

J'adresse mes plus profonds remerciements à mes deux co-directeurs de thèse, Armelle Vardelle et Christian Latge sans qui ce travail n'aurait pu être initié et qui m'ont ensuite apporté soutien, conseils et encouragements. Je souhaite remercier Armelle Vardelle pour m'avoir fait confiance malgré les connaissances plutôt légères dont je disposais en Octobre 2006 sur les procédés plasma. Je lui témoigne ma sincère reconnaissance pour ses conseils fructueux, la rigueur scientifique qu'elle m'a inculquée et sa grande patience ainsi que pour l'intérêt et l'implication portés à ces travaux de recherche et cela malgré l'éloignement géographique. Je remercie également Christian Latge pour son regard critique et avisé qui a largement contribué à améliorer en permanence la qualité technique de ce travail tout en apportant le recul nécessaire dans le choix des grandes orientations. Je le remercie également de la confiance et de la sympathie qu'il m'a témoignée au cours de ces trois années.

Je suis très reconnaissante à Monsieur Gilles Mariaux, du laboratoire SPCTS, pour son aide et ses conseils tout au long de ce travail, ainsi que pour sa participation au jury. Je remercie également l'ensemble des personnes du SPCTS et de l'ENSIL que j'ai côtoyées lors de mes séjours à Limoges pour leur accueil chaleureux, leur disponibilité et leur bonne humeur. Une petite pensée plus particulière pour mes collègues de bureaux Cécile et Salman.

Je remercie tous ceux sans qui cette thèse ne serait pas ce qu'elle est, aussi bien par les échanges scientifiques que j'ai pu avoir avec eux que par leur contribution directe à ces travaux. Je pense ici en particulier à Monsieur Georges Berthoud, du CEA de Grenoble, qui a su éclairé ma lanterne sur la complexité des phénomènes de fragmentation en milieu plasma grâce à sa profonde connaissance dans ce domaine ; Monsieur Michel Vardelle, du SPCTS de l'Université de Limoges, qui a largement contribué à la réalisation des essais expérimentaux d'ombroscopie. Merci Michel pour ton implication et ta bonne humeur, ces essais ont été de très bons moments ; enfin, l'ensemble des membres du projet ANR Galacy avec lesquels j'ai pu avoir des échanges scientifiques fructueux qui ont grandement orientés ce travail.

Je tiens également à remercier profondément toute l'équipe du LPC et plus particulièrement l'équipe Biomasse du 108 au sein de laquelle j'ai passé la majorité de ces trois années de thèse. Je souhaite vous faire part de l'extrême reconnaissance que j'éprouve quant à l'implication et au professionnalisme dont vous avez fait part lors de ces trois années dans un contexte pas toujours favorable. Malgré tout, la bonne humeur était toujours au rendez-vous.

Je tiens à remercier Meryl Brothier avec qui j'ai eu le plaisir de travailler et qui a co-encadré ce travail : je venais te voir avec des problèmes, je repartais avec des solutions et un moral au plafond! Merci pour ton écoute, ton énergie, la confiance que tu m'as accordée et nos échanges scientifiques qui m'ont permis de progresser au cours de ces trois années. Encore merci ! Mes remerciements vont également à David Guenadou, co-encadrant de ce travail, pour m'avoir initiée au maniement de Fluent, pour son amour de la précision ! Merci également pour ton agréable compagnie lors de nos missions diverses... Souvenir, souvenir autour d'une petite chope de bière tchèque !!! Je n'oublie pas Pierre Estubier pour sa gentillesse, sa patience et sa disponibilité. Je ne doute pas que tu profites pleinement de ta retraite bien méritée : Finlande, planche à voile, pêche et skikett sont certainement au rendez-vous... Je te souhaite plein de bonheur. Je remercie également Patrick Gramondi et Marc Rebollo, mes deux militants préférés, pour l'ambiance chaleureuse et la convivialité qu'ils ont su instaurer au sein de l'équipe. Je me remémore avec plaisir les repas qui ont ponctué ces trois années. Merci également à Jean Peybernes pour sa sympathie et ses conseils avisés. Et enfin, « *The Last but not Least* », je n'oublie pas ma technicienne préférée Cynthia Ali pour sa bonne humeur, sa motivation, pour m'avoir fait découvrir ses spécialités culinaires en tout genre... Tu vois, petit calimero, je ne t'ai pas oublié !!!

Plus que des collègues de bureau, certains d'entre vous sont devenus des amis et c'est avec émotion que je conclus ces remerciements : de nouveau, mille mercis pour l'ambiance, votre implication, les activités extérieures, le lien qui reste et pour avoir su m'aider dans les moments difficiles.

Cela va de soi, je remercie ma famille pour son irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils ont été présents pour écarter les doutes, soigner les blessures et partager les joies. Je leur serai toujours redevable de tous les efforts qu'ils ont fournis à mon égard.

Enfin, si je n'avais qu'une personne à remercier, ce serait celle qui partage ma vie et qui a largement contribué à l'aboutissement de ce travail. Alors mille mercis, Matthieu, pour m'avoir soutenue et supportée, dans tous les sens du terme (!!), durant les moments difficiles, pour ta patience, ton soutien... La moitié du bouclier te revient.

Merci à tous !

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION GENERALE.....</u>	<u>41</u>
<u>I. CONTEXTE ET ENJEUX DE L'ETUDE.....</u>	<u>47</u>
I.1. PRODUCTION DE BIOCARBURANTS PAR TRANSFORMATION THERMOCHIMIQUE DE BIOMASSE : INTERETS ET VERROUS.....	47
I.1.1. PROCESSUS DE « PYRO-GAZEIFICATION »	47
I.1.2. PRODUCTION DE BIOCARBURANTS DE 2 ^{EME} GENERATION A PARTIR D'UN GAZ DE SYNTHESE ..	50
I.1.3. VERROUS TECHNOLOGIQUES	51
I.2. GAZEIFICATION PAR VOIE ALLOTHERMIQUE	53
I.2.1. ETAT DE L'ART DES PROCEDES PLASMA DE GAZEIFICATION DE BIOMASSE.....	53
I.2.1.1. Taux de conversion / Rendement matière.....	56
I.2.1.2. Impuretés organiques (= goudrons).....	57
I.2.1.3. Rendement énergétique	58
I.2.2. PRINCIPE DU PROCEDE RETENU POUR CETTE ETUDE	59
I.2.3. ENJEUX SCIENTIFIQUES / ATTENDUS	61
I.3. POSITIONNEMENT DE L'ETUDE	62
<u>II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'INTERACTION D'UN ECOULEMENT PLASMA ET D'UN JET LIQUIDE DE BIO-HUILE.....</u>	<u>67</u>
II.1. DEFINITION D'UNE HUILE DE PYROLYSE	68
II.1.1. PROCEDE D'OBTENTION D'UNE BIO-HUILE.....	68
II.1.2. COMPOSITION CHIMIQUE.....	72
II.2. ECOULEMENT DE PLASMA THERMIQUE	75
II.2.1. CARACTERISATION D'UN PLASMA THERMIQUE.....	76
II.2.1.1. Définition	76
II.2.1.2. Propriétés des plasmas thermiques.....	77
II.2.2. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE D'UN PLASMA D'ARC SOUFFLE.....	79
II.2.2.1. Génération d'un plasma thermique dans une torche plasma à arc soufflé	79

II.2.2.2.	Paramètres de fonctionnement d'une torche à arc soufflé.....	82
II.2.3.	MODELES NUMERIQUES D'ARC ELECTRIQUES EXISTANT	85
II.2.3.1.	Modèle simplifié d'arc électrique par ajout d'un terme source dans l'équation de conservation de l'énergie.....	87
II.2.3.2.	Profils de vitesse & température (PVT)	89
II.2.4.	MODELES DE TURBULENCE UTILISES EN MILIEU PLASMA	92
II.2.4.1.	Modèle k-ε standard	94
II.2.4.2.	Modèle RNG k-ε	95
II.3.	CARACTERISTIQUES DE L'INJECTION D'UN LIQUIDE DANS UN JET DE PLASMA	96
II.3.1.	INJECTION	97
II.3.2.	FRAGMENTATION	99
II.3.2.1.	Approche phénoménologique.....	99
II.3.2.2.	Synthèse des modèles numériques proposés dans la littérature	107
II.4.	PHENOMENES DE TRANSFERT DU MILIEU PLASMA VERS LA PARTICULE.....	111
II.4.1.	TRANSFERT DE QUANTITE DE MOUVEMENT	111
II.4.2.	TRANSFERT DE CHALEUR & MATIERE	114
II.4.2.1.	Phénoménologie des transferts de chaleur	115
II.4.2.2.	Phénoménologie des transferts de matière	117
II.4.3.	MODELISATION DES TRANSFERTS PLASMA-PARTICULE	119
II.5.	CINETIQUES REACTIONNELLES DE PYRO-GAZEIFICATION.....	122
II.5.1.	REVUE DES ETUDES CINETIQUES EN MILIEU PLASMA.....	122
II.5.2.	MODELES CINETIQUES DE GAZEIFICATION DE BIOMASSE	125
II.5.2.1.	Pyro-gazéification de bio-huile	125
II.5.2.2.	Modèles de gazéification de biomasse solide.....	127
II.6.	CONCLUSIONS	130
III.	<u>STRATEGIE MISE EN ŒUVRE.....</u>	131
III.1.	ESTIMATION DES TEMPS CARACTERISTIQUES	131
III.2.	METHODOLOGIE NUMERIQUE	134
III.2.1.	DESCRIPTION DES METHODES NUMERIQUES SOUS FLUENT	134
III.2.1.1.	Modélisation de l'écoulement continu	134
III.2.1.2.	Modélisation des écoulements multiphasiques	135
III.2.2.	ETAPE 1 : MODELISATION DE L'ECOULEMENT PLASMA	136
III.2.2.1.	Choix d'un modèle.....	136
III.2.2.2.	Hypothèses	136

III.2.2.3.	Equations.....	139
III.2.2.4.	Domaine d'étude et Conditions aux limites	140
III.2.3.	ETAPE 2 : MODELISATION DE L'INTERACTION PLASMA-PARTICULE	140
III.2.3.1.	Hypothèses	140
III.2.3.2.	Interactions considérées et équations	142
III.2.4.	ETAPE 3 : MODELISATION DES CINETIQUES	144
III.2.4.1.	Mise en place d'une méthodologie	144
III.2.4.2.	Modèles et Equations	145
III.2.4.3.	Vaporéformage de Méthane	147
III.3.	METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	147
III.3.1.	METHODOLOGIE DE DEFINITION D'UNE BIO-HUILE MODELE	147
III.3.2.	ESSAIS DE GAZEIFICATION SUR LE PILOTE BIOMAP	149
III.3.2.1.	Caractérisation de l'effet thermique du plasma	150
III.3.2.2.	Qualification / quantification de l'effet thermique sur la conversion de bio-huile	151
III.3.2.3.	Critères pour définir les points de fonctionnement	153
III.4.	RECAPITULATIF DES ESSAIS A REALISER	154
IV.	<u>DISPOSITIFS ET TECHNIQUES EXPERIMENTAUX.....</u>	157
IV.1.	PRESENTATION DU PILOTE EXPERIMENTAL BIOMAP.....	157
IV.1.1.	DESCRIPTION DU PROCEDE	159
IV.1.2.	MOYENS D'ANALYSE	163
IV.1.2.1.	Analyse des gaz incondensables par micro-chromatographie en phase gazeuse	163
IV.1.2.2.	Analyse des goudrons	164
IV.1.2.3.	Analyse des suies	165
IV.1.3.	DEROULEMENT D'UN ESSAI TYPE	165
IV.1.4.	EXPLOITATION DES RESULTATS D'UN ESSAI.....	168
IV.1.4.1.	Bilans matières et taux de conversion.....	168
IV.1.4.2.	Incertitudes sur les données nécessaires pour l'exploitation des résultats	169
IV.2.	DIAGNOSTIC OPTIQUE.....	169
IV.2.1.	PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE LONGUE DISTANCE	170
IV.2.2.	CARACTERISTIQUES	170
IV.3.	MOYENS ANALYTIQUES MIS EN ŒUVRE POUR LA DEFINITION D'UNE HUILE DE PYROLYSE MODELE	172
V.	<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	173

V.1. DEFINITION D'UNE HUILE DE PYROLYSE MODELE EN VUE D'UNE ETUDE CINETIQUE EN MILIEU PLASMA	174
V.1.1. CARACTERISATION DE L'HUILE DE PYROLYSE REELLE.....	174
V.1.1.1. Propriétés physico-chimiques	174
V.1.1.2. Définition de familles constitutives de l'huile de pyrolyse.....	175
V.1.1.3. Caractérisation des familles de l'huile de pyrolyse.....	177
V.1.2. CARACTERISATION D'UNE HUILE DE PYROLYSE MODELE.....	180
V.1.2.1. Définition de la composition chimique	180
V.1.2.2. Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) et Enthalpie de formation	182
V.1.2.3. Propriétés physico-chimiques	184
V.2. ESSAIS DE GAZEIFICATION SUR BIOMAP	185
V.2.1. PYRO-GAZEIFICATION DE MOLECULES GAZEUSES	186
V.2.1.1. Détermination des points de fonctionnement.....	186
V.2.1.2. Vaporéformage de méthane (Essais « CH ₄ _133 » et « CH ₄ _266 »)	188
V.2.1.3. Craquage thermique de l'acide acétique (Essai « AA_263 »).....	192
V.2.1.4. Craquage thermique de l'Ethanol (Essai «E_213 »)	194
V.2.1.5. Synthèse des résultats en phase gazeuse	196
V.2.2. PYRO-GAZEIFICATION EN CONFIGURATION LIQUIDE.....	198
V.2.2.1. Détermination des points de fonctionnement.....	198
V.2.2.2. Etude de la conversion d'acide acétique liquide (Essais AA).....	200
V.2.2.3. Pyro-gazéification d'huile de pyrolyse (Essai « HP_214 »)	203
V.2.3. SYNTHESE DES RESULTATS	205
V.3. ETUDE DE LA FRAGMENTATION D'UN JET DE LIQUIDE PAR UN ECOULEMENT PLASMA	208
V.3.1. CONDITIONS OPERATOIRES	208
V.3.2. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE	209
V.3.2.1. Fragmentation primaire.....	211
V.3.2.2. Fragmentation secondaire	212
V.3.3. CARACTERISATION DE LA FRAGMENTATION	213
V.4. CONCLUSIONS	214
<u>VI. RESULTATS NUMERIQUES.....</u>	<u>217</u>
VI.1. MODELISATION DE L'ECOULEMENT PLASMA	218
VI.1.1. MISE EN PLACE DU CALCUL	218
VI.1.2. VALIDATION DE LA METHODE	219

VI.2. MODELISATION DU TRAITEMENT LAGRANGIEN DE GOUTTES D’HUILE DE PYROLYSE PAR UN ECOULEMENT PLASMA	221
VI.2.1. VALIDATION DU MODELE.....	221
VI.2.1.1. Mise en place du calcul.....	221
VI.2.1.2. Résultats.....	223
VI.2.2. EXTRAPOLATION DES RESULTATS A UNE HUILE DE PYROLYSE MODELE.....	229
VI.2.2.1. Mise en place du calcul.....	229
VI.2.2.2. Résultats.....	230
VI.2.3. SYNTHESE	231
VI.3. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE VAPOREFORMAGE DE CH₄ DANS UN PLASMA THERMIQUE	232
VI.3.1. MISE EN PLACE DU CALCUL	232
VI.3.2. RESULTATS DU MODELE NUMERIQUE	234
VI.3.2.1. Validation du modèle numérique.....	234
VI.3.2.1. Extrapolation et discussion des résultats.....	237
VI.4. CONCLUSIONS.....	240
 <u>CONCLUSION GENERALE</u>	 <u>243</u>
 <u>PERSPECTIVES.....</u>	 <u>249</u>
 <u>BIBLIOGRAPHIE</u>	 <u>251</u>
 ANNEXES.....	273
ANNEXE 1: BIOMASSE & PYROLYSE	274
ANNEXE 2 : ANALYSE QUANTITATIVE DES HUILES DE PYROLYSE	276
ANNEXE 3 : CALCUL DES TEMPS CARACTERISTIQUES.....	277
ANNEXE 4 : GEOMETRIES ET CONDITIONS AUX LIMITES DES CALCULS NUMERIQUES.....	285
ANNEXE 5 : PRINCIPES ET CARACTERISTIQUES DES METHODES D’ECHANTILLONNAGES ET D’ANALYSES UTILISES DANS CETTE ETUDE	289
ANNEXE 6 : DETERMINATION DES INCERTITUDES RELATIVES AUX ESSAIS DE GAZEIFICATION	299
ANNEXE 7 : COMPOSITION CHIMIQUE DE L’HUILE DE PYROLYSE	301

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Représentation schématique des filières de production de biocarburants de 2 ^{ème} génération obtenus à partir de biomasse lignocellulosique.....	42
Figure 2 : Evolution du nombre de publication entre 1980 et 2009 sur l'utilisation d'outils plasma pour transformer des déchets (rouge) ou de la biomasse (jaune).....	54
Figure 3 : Schéma du procédé allothermique de gazéification de bois [47].....	55
Figure 4 : Schéma de principe du FICFB.....	57
Figure 5 : Schéma du procédé Choren autothermique existant [63].....	59
Figure 6 : Schéma d'un RFE [64].....	59
Figure 7 : Schéma de principe d'un procédé allothermique de conversion de la biomasse [65].....	60
Figure 8 : Méthodologie générale mise en œuvre dans cette étude.....	65
Figure 9 : Répartition générale des principales fonctions chimiques rencontrées dans l'huile de pyrolyse [64].....	72
Figure 10 : Répartition d'une huile de pyrolyse en familles chimiques [89, 90].....	73
Figure 11 : Variation de la capacité thermique massique avec la température pour différents gaz à la pression atmosphérique.....	78
Figure 12 : Variation de la conductivité thermique avec la température pour différents gaz à la pression atmosphérique.....	78
Figure 13 : Variation de la viscosité dynamique avec la température pour différents gaz à la pression atmosphérique.....	78
Figure 14 : Schéma de principe d'une torche plasma à arc soufflé.....	79
Figure 15 : Représentation systémique d'une torche à plasma.....	82
Figure 16 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température pour différents gaz à la pression atmosphérique.....	84
Figure 17 : Schéma de principe du modèle simplifié d'arc électrique avec ajout de puissance.....	88
Figure 18 : Illustration des différents modes d'injection.....	98
Figure 19 : Représentation schématique des phénomènes de fragmentation primaire et secondaire d'un jet liquide par un écoulement gazeux transverse.....	99

Figure 20 : Représentation schématique des transferts de chaleur et de matière entre le milieu plasma et une goutte d'huile de pyrolyse	114
Figure 21 : Pertes volumiques radiatives pour un plasma d'argon (Courbe bleue) et un mélange Ar-H ₂ (25%) (Courbe rose) [99].....	115
Figure 22 : Phénomènes de micro-explosion (cf. Image b) observés par <i>Wornat et al</i> [200] lors de la combustion à 1600K de gouttes d'huile de pyrolyse de 320µm.	119
Figure 23 : Fonctions de distribution proposée par <i>Hallett et al</i> [204] pour simuler la composition d'une huile de pyrolyse	121
Figure 24 : Schéma réactionnel de conversion d'huile de pyrolyse (<i>Adjaye et al</i> [220, 221])	125
Figure 25 : Energie de Gibbs (courbe bleue) et constante d'équilibre (courbe rose) de la réaction de vaporéformage de méthane.....	129
Figure 26 : Energie de Gibbs (courbe bleue) et constante d'équilibre (courbe rose) de la réaction de gaz à l'eau	129
Figure 27 : Temps caractéristiques des étapes subies pour des gouttes de bio-huile de 250µm (orange uni) et 50µm (bleu strié) plongées dans un écoulement plasma avec $U = 500 \text{ m.s}^{-1}$	132
Figure 28 : Variation du rapport des capacités thermiques pour l'argon en fonction de la température.....	137
Figure 29 : Méthodologie proposée pour la définition de la composition d'une huile de pyrolyse modèle	149
Figure 30 : Représentation procédé du réacteur expérimental et des paramètres entrée-sortie définis pour l'étude.....	151
Figure 31 : Méthodologie détaillée mise en œuvre dans cette étude	156
Figure 32 : Représentation schématique et illustrée du pilote expérimental BIOMAP.....	158
Figure 33 : Schéma de coupe de la torche A0025.....	159
Figure 34 : Représentation en coupe de l'injecteur utilisé pour les essais en configuration liquide (Marque Nozzle-Meier)	160
Figure 35 : Représentation schématique du réacteur refroidi utilisé en configuration gaz....	161
Figure 36 : Représentation schématique du réacteur refroidi utilisé en configuration liquide	161
Figure 37 : Evolution de la température pour les trois thermocouples lors du vaporéformage de méthane (Plasma Argon, 20 Nl.min ⁻¹ , P _{tot} = 8,5 kW, $\eta = 46\%$, q _{CH4} = 0,10 g.s ⁻¹)....	162

Figure 38 : Schéma de principe de la ligne de prélèvement par SPME sur Biomap	165
Figure 39 : Schéma de principe de la ligne de prélèvement des suies	165
Figure 40 : Définition expérimentale d'un point de fonctionnement par comparaison de la courbe caractéristique des conditions d'injection (gris) et des conditions enthalpiques (noir).....	166
Figure 41 : Illustration du principe de fonctionnement du diagnostic optique	170
Figure 42: Protocole expérimental de séparation d'une huile de pyrolyse.....	176
Figure 43 : Vitesse d'évaporation de la PSESE à 25 K.min ⁻¹	178
Figure 44 : Vitesse d'évaporation de la PNSESD à 25K. min ⁻¹	178
Figure 45 : Vitesse d'évaporation de la PSENSE à 25 K.min ⁻¹	178
Figure 46 : Vitesse d'évaporation de la PNSENSD à 25K. min ⁻¹	178
Figure 47 : Proportion de résidu solide formé à 25K.min ⁻¹ pour chaque fraction chimique de la bio-huile BTG de pin.....	179
Figure 48 :Comparaison des PCS mesurés et des données de la littérature [237] pour chaque molécule modèle	182
Figure 49 : Comparaison des enthalpies de formation calculées et des données de la littérature [237] pour chaque molécule modèle	183
Figure 50 : Comparaison de l'écart relatif des deux huiles modèles avec l'huile réelle pour chaque critère identifié	185
Figure 51 : Evolution de la composition du gaz de synthèse lors des essais CH ₄	188
Figure 52 : Représentation schématique des zones réactionnelles du plasma	190
Figure 53 : Influence de l'enthalpie spécifique plasma sur les taux de conversion global (bleu uni), de vaporéformage (rose striée) et de craquage thermique (noir à point).....	191
Figure 54 : Vue au MEB des matières solides issues de l'essai « CH ₄ _266 ».....	192
Figure 55 : Composition des gaz permanents issus de la conversion de l'acide acétique	193
Figure 56 : Variation de la composition à l'équilibre thermodynamique pour un système acide acétique pur entre 100 et 1800°C (Calculs Prosim).....	193
Figure 57 : Composition des gaz permanents issus de la conversion de l'éthanol	194
Figure 58 : Variation de la composition à l'équilibre thermodynamique pour un système éthanol pur entre 200 et 3800°C (Logiciel Gemini).....	195
Figure 59 : Variation du taux de conversion avec le rapport enthalpique R.....	197
Figure 60 : Observation du phénomène de démixtion de l'huile de pyrolyse utilisée dans cette étude lors de l'ajout d'eau	199

Figure 61 : Détermination graphique du point de fonctionnement de l'essai « AA_134 » par comparaison des données expérimentales de pénétration du jet d'eau (droite bleue en pointillé) et des calculs thermodynamiques (droite rose pleine).....	200
Figure 62 : Composition du gaz de synthèse issu de la conversion d'acide acétique en phase liquide pour les essais réalisés avec de l'acide acétique pur ou en solution	201
Figure 63 : Variation de la composition à l'équilibre thermodynamique pour un système {acide acétique + 2 moles d'eau} entre 200 et 3800 °C (Logiciel Gemini)	201
Figure 64 : Taux de conversion en fonction du rapport enthalpique	202
Figure 65 : Composition du gaz de synthèse issu de la transformation thermochimique de l'huile de pyrolyse (Essai « HP_214 »).....	204
Figure 66 : Chromatogramme obtenu par analyse SPME de l'essai 9	205
Figure 67 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport enthalpique pour les configurations liquides et gaz.....	207
Figure 68 : Fragmentation d'un jet d'eau liquide – Condition 1.....	210
Figure 69 : Fragmentation d'un jet d'eau liquide – Condition 2.....	210
Figure 70 : Evolution de la longueur d'onde en fonction de la vitesse relative entre les phases	212
Figure 71 : Mécanisme de fragmentation secondaire s'apparentant à un mécanisme de type « Fragmentation par arrachement » [162].....	213
Figure 72 : Evolution du diamètre de Sauter le long de l'axe de la torche (Essai 1).....	214
Figure 73 : Illustration de la démarche numérique mise en œuvre	217
Figure 74 : Schéma des géométries conique-cylindrique (gauche) et cylindrique (droite) de la zone de chauffage pour la validation du modèle d'écoulement plasma PV.....	219
Figure 75 : Profils de température radiale en sortie de tuyère de torche pour une géométrie de la zone de chauffage cylindrique (courbe rouge) et conique-cylindrique (courbe bleue)	220
Figure 76 : Profils de vitesse radiale en sortie de tuyère de torche pour une géométrie de la zone de chauffage cylindrique (courbe rouge) et conique-cylindrique (courbe bleue)..	220
Figure 77 : Variation des profils de vitesse et de température le long de l'axe de la torche en sortie de torche	222
Figure 78 : Comparaison des valeurs expérimentales et numériques non corrigées de la distribution du diamètre des gouttes entre 5 et 16 mm de la sortie de torche	224

Figure 79 : Comparaison des données expérimentales et numériques corrigées sur la distribution du diamètre de gouttes entre 5 et 16 mm de la sortie de torche.....	225
Figure 80 : Variation du diamètre de Sauter non corrigé le long de l'axe de la torche	226
Figure 81 : Influence de la constante de fragmentation B_1 sur le diamètre de Sauter non corrigé.....	227
Figure 82 : Influence de la constante de fragmentation B_0 sur le diamètre de Sauter non corrigé.....	228
Figure 83 : Distribution du diamètre non corrigé de gouttes d'huile et d'eau entre 5 et 16mm de la sortie de torche.....	231
Figure 84 : Profils radiaux de température (courbe rose) et de vitesse (courbe bleue) en sortie de torche pour un plasma d'argon pur 20NL.min ⁻¹ (Essai CH ₄ _266_E).....	233
Figure 85 : Profils radiaux de température (courbe rose) et de vitesse (courbe bleue) en sortie de torche pour un plasma d'hélium pur 40NL.min ⁻¹ (Essai numérique CH ₄ _294_N).....	233
Figure 86 : Evolution de la température de l'écoulement plasma le long de l'axe de la torche	235
Figure 87 : Evolution de la température dans le réacteur lors de l'essai CH ₄ _266_E	235
Figure 88 : Evolution numérique du débit volumique de CO produit par la réaction de vaporéformage le long de l'axe de la torche pour différentes conditions opératoires de la torche plasma.....	238
Figure 89 : Evolution numérique de la vitesse de la réaction de vaporéformage le long de l'axe de la torche pour différentes conditions opératoires de la torche plasma	238
Figure 90 : Variation du taux de conversion en CO avec le rapport enthalpique $h_{\text{plasma}}/h_{\text{réaction}}$ à partir des résultats expérimentaux (forme pleine) et numériques (formes vides). Vert = CH ₄ / Orange = Ethanol / Rose = Acide Acétique	239
Figure 91 : Représentation schématique de la composition typique de bois	274
Figure 92 : Temps de fragmentation primaire d'un jet d'huile de pyrolyse en fonction du diamètre d'injecteur pour différentes vitesses relatives	279
Figure 93 : Temps de fragmentation secondaire en fonction du diamètre initiale de gouttes d'huile de pyrolyse pour différentes vitesses relatives.....	280
Figure 94 : Estimation du coefficient de transfert thermique pour des particules à 333K, plongées dans un plasma d'argon à 5000K.....	281
Figure 95 : Géométrie de la tuyère de la torche A0025	285
Figure 96 : Géométrie du réacteur de gazéification	286

Figure 97 : Géométrie mise en œuvre pour la modélisation « hydrodynamique »	288
Figure 98 : Illustration du schéma de principe de l'échantillonnage par SPME.....	289
Figure 99 : Schéma du principe de fonctionnement d'un couplage GC/MS	290
Figure 100 : Représentation schématique de l'ATG Setaram 92	295
Figure 101 : Programme thermique - Essais Huile de pyrolyse.....	296
Figure 102 : Programme thermique - Essais Famille chimiques (ex : PNSESD)	296
Figure 103 : Chromatogramme de l'espace de tête de l'huile de pyrolyse obtenu par SPME302	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Répartition type des produits issus de la pyrolyse de biomasse [13]. (T : température ; τ_s : temps de séjour)	48
Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques des familles de procédé de gazéification [16].	49
Tableau 3 : Exemple de répartition massique des produits formés lors de la synthèse FT, [17]	51
Tableau 4 : Comparaison des rendements masse théoriques pour différentes configurations de gazéification [41].....	57
Tableau 5 : Compilation des données issues de la littérature en termes de rendement énergétique des procédés de gazéification allothermique ($P_{\text{syngas}} = Q_{\text{syngas}} \times \text{PCI}$)	58
Tableau 6 : Comparaison des procédés de pyrolyse flash [16, 73, 74]	69
Tableau 7 : Propriétés générales des huiles de pyrolyse [13, 80, 81]	70
Tableau 8 : Pourcentage des familles chimiques pour différents types de biomasse [83, 89].	75
Tableau 9 : Energies de dissociation et d'ionisation de quelques molécules [104]	77
Tableau 10 : Synthèse bibliographique des données issues de la littérature sur les modèles simplifiés	91
Tableau 11 : Nombres adimensionnels caractéristiques des problèmes de fragmentation ...	100
Tableau 12 : Classification des mécanismes de fragmentation primaire	102
Tableau 13 : Classification des mécanismes de fragmentation secondaire reposant sur le nombre de Weber, [162, 164].....	105
Tableau 14 : Comparaison d'un oscillateur forcé et d'une goutte se déformant.....	108
Tableau 15 : Coefficients de traînée en milieu plasma proposés par différents auteurs	113
Tableau 16 : Corrélations empiriques utilisées pour le calcul du Nusselt [199].....	116
Tableau 17 : Equations principales impliquées dans les transferts plasma-particule	119
Tableau 18 : Lois des transferts plasma - particule	119
Tableau 19 : Approches de modélisation des processus chimiques en plasma thermique proposées par <i>Murphy et al</i> [31]	124
Tableau 20 : Synthèse des études expérimentales reposant sur la définition de molécules modèles représentatives de l'huile de pyrolyse.....	126

Tableau 21 : Nombres adimensionnels caractéristiques des interactions bio-huile / plasma *	130
Tableau 22 : Estimation des mécanismes de fragmentation impliqués dans cette étude	132
Tableau 23 : Calcul des nombres de Mach et de Reynolds dans différentes zones du procédé plasma pour un écoulement d'argon – 20Nl.min ⁻¹ – P _{tot} = 10,4kW	138
Tableau 24 : Goudrons modèles sélectionnés pour les analyses quantitatives par SPME.....	152
Tableau 25 : Récapitulatif de la méthodologie mise en œuvre dans cette étude et des essais expérimentaux associés	155
Tableau 26 : Plages de fonctionnement de la torche A0025	159
Tableau 27 : Composition des bouteilles étalons utilisées pour calibrer le μ-GC	164
Tableau 28 : Mesures réalisées sur le pilote expérimental Biomap à chaque essai	167
Tableau 29 : Caractéristiques techniques du laser	171
Tableau 30 : Récapitulatif des mesures réalisées et des moyens associés pour définir une huile modèle	172
Tableau 31 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de pyrolyse	175
Tableau 32 : Proportions massiques des différentes familles de l'huile de pyrolyse	176
Tableau 33 : Molécules modèles identifiées pour chacune des sept coupes chimiques constitutives de l'huile de pyrolyse.....	180
Tableau 34 : Compositions des 2 huiles modèles retenues dans cette étude.....	181
Tableau 35 : PCS et pseudo-enthalpie de formation de l'huile réelle et de ses huiles modèles	184
Tableau 36: Comparaison de la masse volumique, de la viscosité et de la tension de surface des huiles modèles et réelle.....	184
Tableau 37 : Conditions expérimentales associées aux essais de pyro-gazéification en configuration gazeuse.....	187
Tableau 38 : Pourcentage de gaz de synthèse (= H ₂ +CO) produit pour chaque essai	196
Tableau 39 : Conditions expérimentales utilisées pour les essais de pyro-gazéification en configuration liquide	200
Tableau 40 : Résultats des analyses par SPME pour les essais de pyro-gazéification « AA_233 » et « AAH ₂ O_219 »	203
Tableau 41 : Pouvoir Calorifique des gaz de synthèse produits lors de nos essais (MJ.kg ⁻¹)	206
Tableau 42 : Conditions opératoires des essais de fragmentation.....	208

Tableau 43 : Paramètres opératoires de la torche à plasma utilisées dans l'étude numérique pour la validation de la méthodologie PV	219
Tableau 44 : Dimensions des zones de chauffage conique et conique-cylindrique	219
Tableau 45 : Comparaison des diamètres de Sauter et arithmétique (d_{32} et d_{10}) obtenus expérimentalement et numériquement	225
Tableau 46 : Propriétés physiques et composition chimique de la bio-huile modèle étudiée	230
Tableau 47 : Conditions opératoires utilisées dans les calculs et exposants des profils de vitesse et de température des écoulements plasma utilisés pour la validation et l'extrapolation des résultats du modèle numérique.....	234
Tableau 48: Comparaison des variations de température expérimentales et numériques entre la phase «écoulement plasma seul » et la phase «écoulement plasma + injection de réactifs » pour l'essai CH ₄ _266_E	235
Tableau 49 : Comparaison des débits volumiques de monoxyde de carbone obtenus à l'issu des essais de vaporéformage et des calculs numériques	236
Tableau 50 : Volumes réactionnels V_{plasma} associés aux écoulements plasma étudiés	239
Tableau 51 : Huile de pyrolyse – Composition Analyse chimique.....	276
Tableau 52 : Propriétés physico-chimiques du plasma considérées pour les calculs des temps caractéristiques	277
Tableau 53 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de pyrolyse considérées pour les calculs des temps caractéristiques	277
Tableau 54 : Calcul du temps caractéristiques de mise à l'équilibre dynamique pour des gouttes d'eau et d'huile de pyrolyse.....	278
Tableau 55 : Calcul des nombres de Weber gazeux et liquide impliqués dans le mécanisme de fragmentation primaire d'un jet liquide d'huile	279
Tableau 56 : Corrélations pour le calcul des temps de fragmentation secondaire	280
Tableau 57 : Calcul du temps caractéristiques des transferts de chaleur pour une goutte d'huile de pyrolyse	282
Tableau 58: Calcul des temps caractéristiques de transferts de matière	283
Tableau 59 : Estimation des temps de réaction de conversion du méthane par craquage [219] et vaporéformage [265]	284
Tableau 60 : Conditions aux limites des calculs associés à la géométrie de la Figure 95	286
Tableau 61 : Conditions aux limites pour le réacteur de gazéification	287
Tableau 62 : Conditions aux limites associées à la Figure 97.....	288

Tableau 63 : Conditions opératoires retenues pour l'échantillonnage des goudrons par SPME	290
Tableau 64 : Incertitudes sur les mesures expérimentales réalisées sur le pilote BIOMAP ..	299
Tableau 65 : Programme thermique associé aux analyses GCMS des familles extraites de l'huile de pyrolyse	301
Tableau 66 : Molécules majoritaires et leur point d'ébullition identifiées pour les fractions chimiques de l'huile	301
Tableau 67 : Espèces majoritaires identifiées dans l'espace de tête de l'huile de pyrolyse....	302

Nomenclature

A	Facteur Pré-exponentiel	s^{-1}
B	Champs magnétique	Tesla
c	Vitesse du son	$m.s^{-1}$
C_I	Concentration molaire de l'espèce I. Egalement désigné par le symbole [I]	$mol.l^{-1}$
C_p	Capacité thermique massique	$J.kg^{-1}.K^{-1}$
c_p	Capacité thermique molaire	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
d	Diamètre	M
d_{10}	Diamètre arithmétique	M
d_{32}	Diamètre de Sauter	M
D	Coefficient de diffusion	$m^2.s^{-1}$
e	Charge élémentaire = $1,602.10^{-19}$	C
E	Champs électrique	$V.m^{-1}$
E_A	Energie d'activation	$J.mol^{-1}$
F_D	Force de traînée	$N (kg.m^{-1}.s^{-2})$
\bar{h}	Enthalpie spécifique plasma $\bar{h} = \frac{P_{elec} - P_{th}}{q_{plasma}}$	$J.mol^{-1}$ ou $J.kg^{-1}$
h_T / h_M	Coefficient d'échange thermique / massique	$W.m^{-2}.K^{-1} / mol.m^{-2}.s^{-1}$
I	Intensité du courant d'arc	A
j	Densité de courant	$A.m^{-2}$
k	Constante d'Arrhenius	Fonction de l'ordre de la réaction
k_B	Constante de Boltzmann = $1,38.10^{-23}$	$J.K^{-1}$
L	Longueur caractéristique	m
M_i	Masse molaire de l'espèce i	$g.mol^{-1}$
m	Masse	Kg
P	Pression	Pa
P_{eff}	Puissance transmise aux gaz plasmagènes	W
P_{sat}	Pression de vapeur saturante	Pa
P_{th}	Pertes thermiques dans la torche	W
P_{TOT}	Puissance électrique totale	W
P_{vap}	Pression de vapeur	Pa
Q	Débit volumique	$Nl.s^{-1}$
Q_m	Débit molaire	$mol.s^{-1}$
\dot{q}	Débit massique	$kg.s^{-1}$
R	Constante des Gaz parfaits	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
R_{torche}	Rayon de la torche	m
S	Surface	m^2
T	Température	K
t	Temps	s
t^*	Temps caractéristique de fragmentation	s

U	Tension	V
U _{rel}	Vitesse relative = $ v_g - v_l $	m.s ⁻¹
v	Vitesse	m.s ⁻¹
V	Volume	m ³
x	Composante axiale	m
x _b	Longueur de rupture axiale d'un jet liquide	m
y	Composante radiale	m
y _b	Longueur de rupture transverse d'un jet liquide	m
Y	Fraction massique	
Y _m	Fraction molaire	

Symboles

α	Vitesse d'évaporation normée par rapport à la masse de l'échantillon volatil	
Δ _r G°	Energie standard de Gibbs	J. mol ⁻¹
Δ _r H°	Enthalpie standard de réaction	J. mol ⁻¹
φ	Potentiel d'extraction	J. A ⁻¹ . s ⁻¹
λ	Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹
μ	Viscosité dynamique	Pa.s
ν	Viscosité cinématique	m ² .s ⁻¹
ρ	Masse volumique	kg.m ⁻³
σ	Tension de surface	N.m ⁻¹
τ	Temps caractéristique	s
τ _s	Temps de séjour	s

Indices

A	Relatif à l'anode
C	Relatif à la cathode
e	Relatif aux électrons
f ₁	Relatif au phénomène de fragmentation primaire
f ₂	Relatif au phénomène de fragmentation secondaire
f	Relatif au film de vapeur entourant la particule
g	Relatif au gaz / plasma
HP	Relatif aux particules lourdes (ions, espèces neutres)
l	Relatif au liquide
m	Massique
s	Relatif à la surface
T	Thermique
∞	Relatif à l'écoulement où les effets de la goutte peuvent être négligés

Nombres adimensionnels

Bi _T / Bi _M	Nombre de Biot thermique / massique	$Bi_{T/M} = \frac{h_T d_p}{\lambda_l} / \frac{h_m d_p}{D_l}$
B _M	Nombre de Spalding massique	$B_M = \frac{Y_{vs} - Y_{v\infty}}{1 - Y_{vs}}$
B _T	Nombre de Spalding thermique	$B_T = \frac{c_{p,g} (T_g - T_p)}{H_{f,g}}$

C_D	Coefficient de traînée	
K_{eq}	Constante d'équilibre	
M	Rapport des quantités de mouvement	$M = \frac{\rho_l v_l^2}{\rho_g v_g^2}$
Ma	Nombre de Mach	$Ma = \frac{v}{c}$
Nu	Nombre de Nusselt	$Nu = \frac{h_T d_p}{\lambda_g}$
Oh	Nombre d'Ohnesorge	$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{(\rho L \sigma)_l}}$
Pr	Nombre de Prandtl	$Pr = \frac{C_p \mu}{\lambda}$
R_E	Rendement énergétique	$R_E = \frac{P_{syngas}}{P_{TOT, plasma} + P_{biomasse}}$
Re	Nombre de Reynolds	$Re = \frac{\rho v L}{\mu}$
Re_p	Nombre de Reynolds relatif à la goutte	$Re_p = \frac{\rho_g U d_p}{\mu_g}$
R_H	Rapport enthalpique	$R_H = \frac{\bar{h}}{\Delta_r H^\circ(T)}$
Sh	Nombre de Sherwood	$Sh = \frac{h_m d_p}{D_g}$
Sc	Nombre de Schmidt	$Sc = \frac{\nu_f}{D_f}$
We	Nombre de Weber	$We = \frac{\rho U^2 L_l}{\sigma_l}$
η	Taux de conversion	$\eta = \frac{\dot{q}_{C_x H_y O_z, converti}}{\dot{q}_{C_x H_y O_z, introduit}}$
η_{th}	Rendement thermique de la torche	$\eta_{th} = \frac{P_{TOT} - P_{th}}{P_{TOT}}$
γ	Rapport des capacités thermiques	$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$

Abréviations

CNTP	Conditions Normales de Température et de Pression (273 K, 1 atm)
DP	Degré de Polymérisation
ETL	Equilibre Thermodynamique Local
FICFB	Fast Internally Circulating Fluidized Bed
FT	Fischer-Tropsch

HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HMM	High Molecular Mass
HP	Heavy Particle
GES	Gaz à Effet de Serre
GC	Gaz Condensables
GP	Gaz Permanents
HP	Huile de Pyrolyse
KH	Kelvin-Helmholtz
LMM	Low Molecular Mass
MM	Masse Moléculaire
NS	Navier Stockes
OES	Spectroscopie d'Emission Optique
PCI	Pouvoir Calorifique Inférieur ($J.kg^{-1}$)
PCS	Pouvoir Calorifique Supérieur ($J.kg^{-1}$)
% pds	Pourcentage massique
PNSE	Partie Non Soluble dans l'Eau
PNSENSD	Partie Non Soluble dans l'Eau Non Soluble dans le Dichlorométhane
PNSESD	Partie Non Soluble dans l'Eau Soluble dans le Dichlorométhane
PSE	Partie Soluble dans l'Eau
PSENSE	Partie Soluble dans l'Eau Non Soluble dans le diéthylEther
PSESE	Partie Soluble dans l'Eau Soluble dans le diéthylEther
PST	Partie Soluble dans le Toluène
PV	Relatif au modèle plasma selon la méthode de Puissance Volumique
PVT	Relatif au modèle plasma selon la méthode des Profils de Vitesse et de Température
RFE	Réacteur à Flux Entraîné
RT	Rayleigh-Taylor
WGS	Water Gas Shift / Gaz à l'Eau

Définitions

Les termes dont les définitions sont proposés ci-dessous sont indiqués dans le texte par un astérisque* :

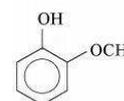
<i>Atomisation</i>	Dispersion physique d'un volume de liquide sous la forme de petites gouttes dans une atmosphère gazeuse
<i>Bio-huile</i>	Produit chimique complexe, obtenu par condensation brutale de vapeurs issues de la pyrolyse flash de biomasse et constitué d'un grand nombre de molécules de masse molaire, de fonction chimique et de structure moléculaire très variées. [1] Egalement désigné par le terme d'huile de pyrolyse, liquide de pyrolyse, ou en anglais bio-oil, bio-crude-oil, bio-fuel-oil, wood oil...
<i>Biomasse</i>	Dans la directive européenne 2001/77/CE [2], visant à promouvoir la production d'électricité à partir de sources d'énergie renouvelables, la biomasse est définie comme : « <i>La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture (comprenant les substances végétales et animales), de la sylviculture et des industries connexes, ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux</i> »
<i>Biocarburant</i>	Les biocarburants sont les carburants liquides ou gazeux produits à partir de matières organiques végétales ou animales [3]. La distinction est généralement faite entre les biocarburants dits de 1 ^{ère} génération (huile végétale, éthanol), obtenus à partir des organes de réserves des plantes oléagineuses et de céréales, les biocarburants de 2 ^{ème} génération obtenus par transformation thermochimique ou fermentation de biomasse lignocellulosique ou encore les biocarburants de 3 ^{ème} génération obtenus à partir de micro-algues.
<i>Carbonisation</i>	Procédé thermique qui consiste à chauffer lentement la biomasse ($\approx \text{K.s}^{-1}$) en absence d'oxygène à des températures d'environ 500°C favorisant la formation de résidus solides carbonés
<i>COV</i>	Selon la directive européenne 2004/42/CE [4], le terme COV désigne « <i>tout composé organique dont le point d'ébullition initial, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250 °C</i> », et précise que le terme composé organique désigne : « <i>tout composé contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs des éléments</i>

suivants : hydrogène, halogènes, oxygène, soufre, phosphore, silicium ou azote, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates et bicarbonates inorganiques»

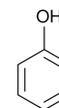
Gaz permanent En toute rigueur, se dit d'un gaz qui conserve son état gazeux à toutes les températures et sous toutes les pressions., en d'autres termes, un gaz qu'on ne sait pas liquéfier.
Cependant dans le cadre de cette étude, ce terme désigne tout gaz qui reste à l'état gazeux au-delà des CNTP (273K, P_{atm})

Goudron Le terme de goudrons regroupe un ensemble de composés organiques constitué généralement d'un ou plusieurs cycles aromatiques avec ou sans présence d'atome d'oxygène. Du fait de leur grande diversité ainsi que de leur complexité, plusieurs classifications sont proposées dans la littérature [5-8]. L'ECN (Energy Research Center of Netherlands) a proposé de classer les différents goudrons en six classes. Selon l'ECN « un goudron est une molécule organique dont le poids moléculaire est supérieur à celui du benzène C₆H₆».

Guaiacyl Unité de répétition basée sur la structure organique du guaiacol :



Hydroxyphényl Unité de répétition basée sur la structure organique du phénol :



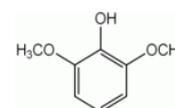
Instabilités de Kelvin-Helmholtz Instabilité de « cisaillement » générée lorsqu'il existe une grande vitesse relative à l'interface gaz-liquide

Instabilités de Rayleigh-Taylor Instabilité de l'interface qui a lieu quand un fluide lourd se trouve au-dessus d'un fluide léger ; elle conduit à une accélération de l'interface gaz/liquide vers les gaz de plus faible densité

Plasma Souvent désigné comme le quatrième état de la matière dans l'échelle des températures (solide, liquide, gaz et plasma).
Milieu macroscopiquement électriquement neutre constitué d'électrons, d'ions, d'atomes à l'état fondamental, d'espèces excitées radicalaires et de photons.

Pyrolyse Flash Procédé thermique qui consiste à chauffer rapidement la biomasse (jusqu'à 1000K.s⁻¹) en absence d'oxygène à des températures d'environ 500°C ; il conduit à la formation d'huile de pyrolyse (75% pds), de gaz permanents (13% pds) et de résidus solides (12% pds)

Syringil Unité de répétition basée sur la structure organique du syringol :



INTRODUCTION GENERALE

Contexte de l'étude

Pour faire face aux grands défis énergétiques de demain que représentent à la fois le changement climatique lié à l'émission massive de Gaz à Effet de Serre (GES) d'origine anthropique [9], l'épuisement des ressources d'origine fossile, l'évolution croissante de la consommation mondiale énergétique, le besoin s'est fait sentir de mettre en place des politiques énergétiques « durables ». Ces dernières doivent conduire à l'amélioration des procédés existants, réalisant la transformation de l'énergie primaire en énergie utilisable d'une manière compatible avec la protection de l'environnement, et doivent également inciter à la diversification des sources d'énergie en favorisant par exemple l'utilisation des énergies dites renouvelables, comme la biomasse*.

Cette ressource énergétique « verte » suscite actuellement une attention particulière notamment pour le secteur des transports, qui représente le quart de l'énergie consommée en France et dont le pétrole couvre 95 % des besoins. A court terme les biocarburants*, produits de la transformation de la biomasse, apparaissent comme une solution potentielle de substitution du carburant d'origine fossile dans les véhicules. A plus long terme, la biomasse devrait contribuer à réaliser une transition progressive entre l'ère du tout pétrole et l'ère de l'hydrogène, nouveau vecteur énergétique. Aussi l'Europe s'est-elle engagée dans la Directive 2003/30/EC [10] à promouvoir l'utilisation de biocarburants en fixant un taux d'incorporation dans les carburants actuels de 5,75% d'ici la fin 2010. Cependant, l'engouement pour ces nouveaux carburants, dits biocarburants de première génération ou encore agro-carburants suscite depuis quelques années de vives interrogations quant aux bilans environnementaux et socio-économiques de tels produits. En effet, obtenus à partir des organes de réserve des plantes oléifères (colza, tournesol...) ou de plantes à sucre (betterave, maïs), leur utilisation pose le problème d'un faible rendement matière [11] qui, combiné aux activités agricoles intensives, entraîne l'augmentation de la pollution des eaux (pesticides, engrais ...) et à la déforestation dans certaines zones du globe (Brésil...). De plus, les productions agricoles à vocation alimentaire et énergétique entrant directement en concurrence, l'utilisant de

biocarburant de première génération a provoqué une hausse des prix des denrées alimentaires. Ainsi selon l'Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) [12], « En juin 2008, les prix des produits alimentaires de première nécessité (céréales, oléagineux) sur les marchés internationaux ont atteint leurs plus hauts niveaux depuis 30 ans, menaçant la sécurité alimentaire des pauvres du monde entier (...) De nombreux facteurs ont contribué à la hausse spectaculaire des prix alimentaires mondiaux, mais la demande de biocarburants et le prix élevé du pétrole ont été les deux facteurs principaux. ». Dans ce contexte, de nouvelles filières de production de biocarburants dits de deuxième et de troisième génération, obtenus respectivement à partir de biomasse lignocellulosique (cf. Figure 1) et d'algues sont depuis quelques années en cours de développement. Elles permettent une valorisation de l'ensemble de la plante, et non plus seulement de ses organes de réserve, et élargissent le spectre des plantes ou matières premières utilisables. Ces nouvelles filières doivent notamment permettre de convertir des ressources végétales peu valorisées avec de meilleurs rendements. Lors du Grenelle de l'environnement (25/10/2007), le besoin a été identifié de « développer des biocarburants de deuxième génération plus pertinents face au défi environnemental et alimentaire ». C'est pourquoi, le CEA s'est engagé à travailler et à développer de nouveaux procédés de transformation de biomasse lignocellulosique en vue de la production de biocarburants.

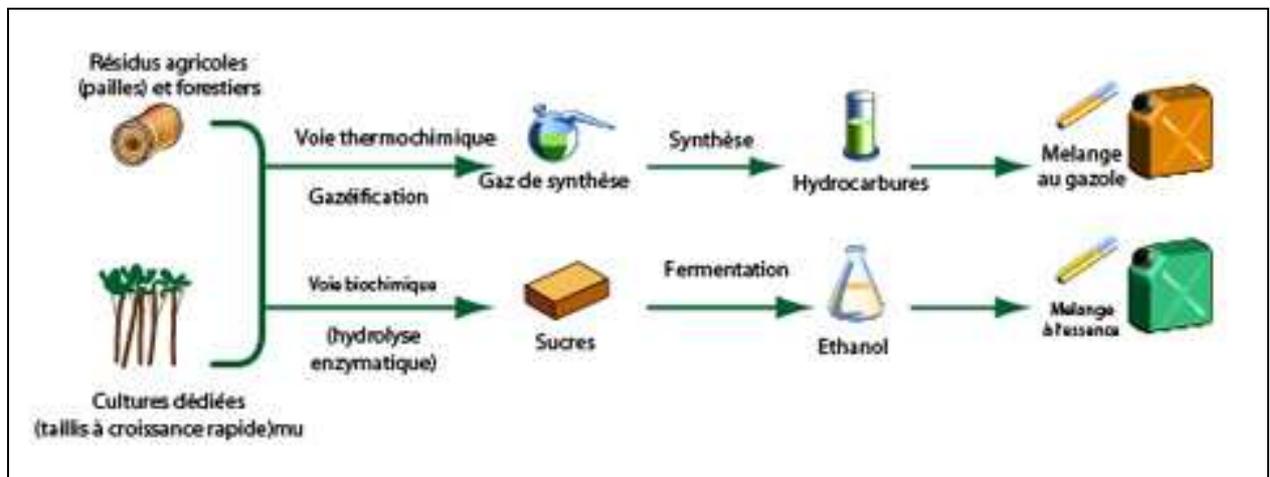


Figure 1 : Représentation schématique des filières de production de biocarburants de 2^{ème} génération obtenus à partir de biomasse lignocellulosique

Positionnement de l'étude

Dans le cadre de cette étude, les travaux réalisés portent sur la transformation thermo-chimique de la biomasse lignocellulosique par gazéification. Un tel processus vise à transformer la matière organique végétale que constitue la biomasse, en un gaz de synthèse, mélange de CO et H₂ sur la base de dégradations thermiques et chimiques entre un agent oxydant et les composés carbonés. Ce gaz de synthèse pourrait être ensuite utilisé comme matière première pour le procédé Fischer-Tropsch qui permet de produire des carburants de synthèse de composition identique à ceux issus du pétrole et donc compatibles avec les moteurs actuels (véhicule terrestres, avions...). Malgré l'attrait de cette filière, certains verrous techniques et économiques limitent son développement tels que la faiblesse des rendements matières et énergétiques ou encore la présence d'impuretés organiques, appelées goudrons*, néfastes pour le procédé catalytique Fischer-Tropsch. Afin d'améliorer ces deux points, le CEA a engagé des études sur un procédé innovant de gazéification de biomasse qui repose sur l'utilisation d'une torche plasma pour réaliser la transformation, procédé allothermique permettant ainsi d'utiliser la totalité de la ressource pour la production de carburant (par opposition aux procédés autothermiques). Les études actuellement en cours doivent conduire à l'évaluation des potentialités d'un tel procédé pour lever les verrous cités précédemment.

Les travaux réalisés au cours de cette thèse visent à apporter des éléments de compréhension et de validation d'un tel procédé. Plus précisément, il s'agit de déterminer quels sont les mécanismes régissant le processus de transformation de la biomasse dans un écoulement plasma et d'évaluer l'apport d'un tel milieu sur la conversion de la biomasse. Pour ce faire une double approche a été mise en œuvre à savoir une étude expérimentale et une étude numérique. L'étude expérimentale doit conduire à (i) évaluer l'effet thermique d'un plasma sur l'efficacité de la transformation thermo-chimique de biomasse et (ii) apporter des éléments d'entrée nécessaire au développement du modèle numérique. L'étude numérique doit conduire au développement et à la validation d'un modèle rendant compte de l'interaction plasma – liquide, et ultérieurement contribuer à l'extrapolation des calculs de conception d'unités industrielles.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit s'articule autour de six chapitres de la manière suivante :

- **Chapitre I.** Ce chapitre positionne le sujet de cette thèse dans le contexte relatif aux biocarburants de deuxième génération. Les mécanismes et procédés thermochimiques impliqués dans la pyro-gazéification de biomasse en gaz de synthèse ainsi que les verrous limitant pour le développement industriel de cette filière de production de biocarburants de deuxième génération sont présentés. Par la suite, les raisons ayant conduit à la conception d'un procédé innovant de pyro-gazéification par plasma thermique ainsi que les attendus associés à un tel procédé sont précisés. Enfin, en s'appuyant sur cet état des lieux, les objectifs et attendus de la présente étude sont délimités.
- **Chapitre II.** Ce chapitre synthétise une étude bibliographique réalisée sur chaque point clé de cette problématique. Ainsi un état de l'art sur les huiles de pyrolyse et leurs caractéristiques, les interactions plasma – particules et les cinétiques de pyro-gazéification de biomasse est présenté en vue de caractériser les divers phénomènes mis en jeu dans le procédé et d'identifier sur lesquels un effort particulier devra être porté.
- **Chapitre III.** Sur la base des conclusions de l'étude bibliographique, ce chapitre définit la méthodologie expérimentale et numérique mise en œuvre. Elle doit permettre de répondre aux deux objectifs principaux de cette étude, à savoir : (i) l'évaluation de l'effet thermique du plasma sur la pyro-gazéification de bio-huile et (ii) le développement d'un modèle numérique rendant compte de la transformation thermochimique d'un jet de bio-huile injecté au sein de l'écoulement plasma.
- **Chapitre IV.** Ce chapitre présente les dispositifs et moyens expérimentaux utilisés dans cette étude pour mener à bien la méthodologie définie précédemment. La pyro-gazéification de molécules organiques, telles que la bio-huile et ses molécules modèles, en milieu plasma est étudiée expérimentalement dans le pilote BIOMAP développé au CEA. Les moyens de mesure et de caractérisation permettant d'évaluer l'effet du plasma sur la conversion et la nature des espèces formées sont définis. De plus, les moyens techniques devant permettre d'étudier l'interaction d'un jet liquide réactif avec l'écoulement plasma sont présentés.
- **Chapitre V.** Les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'étude sont présentés dans cette partie. Leur exploitation doit permettre d'apporter des éléments de quantification de l'effet thermique du plasma sur la pyro-gazéification des molécules organiques étudiées et de définir quels sont les paramètres influents sur l'efficacité de la transformation. De plus, ces résultats expérimentaux doivent servir de données d'entrée pour le modèle numérique.

- **Chapitre VI.** Le travail et les résultats de modélisation sont décrits dans ce chapitre. Deux modèles distincts sont proposés : d'une part, un modèle de l'interaction plasma – gouttes qui a été validé et extrapolé et d'autre part, un modèle rendant compte de la cinétique réactionnelle d'une molécule modèle. Ces résultats viennent compléter et confirmer les conclusions de la partie expérimentale.
- Enfin les conclusions générales sont présentées et les perspectives associées pour de futurs développements du procédé sont déduites.

I. Contexte et enjeux de l'étude

Pour comprendre les intérêts de la présente étude, ce chapitre s'attache à dresser un état des lieux, des enjeux et des verrous limitant le développement de filière de transformation thermochimique de biomasse* par pyro-gazéification en vue de la production de biocarburants* de synthèse par le procédé Fischer-Tropsch. Cette filière de transformation a, en effet, été identifiée comme une des solutions la plus intéressante d'un point de vue énergétique pour valoriser la biomasse [13] puisque son potentiel est estimé à 2,5 à 3 kWh produits pour 1 kWh consommé. La gazéification de matière carbonée n'est pas une opération récente puisqu'elle a été mise en œuvre à grande échelle pour le charbon avant et pendant la deuxième guerre mondiale et cela afin de compenser la pénurie des produits pétroliers. Cependant, le procédé demandant des investissements lourds et un rendement énergétique global relativement faible, il a été abandonné en Europe dès que les carburants liquides d'origine fossile sont redevenus disponibles à faibles coûts. Ces dernières années, en raison de la hausse tendancielle du prix du pétrole et du gaz, les technologies de gazéification de charbon sont revenues sur le devant de la scène mais restent confrontés au problème d'une émission importante de GES d'origine anthropique. Ce n'est donc pas la faisabilité de la gazéification qu'il s'agit aujourd'hui de démontrer mais plutôt l'amélioration (i) de sa fiabilité lorsqu'elle est appliquée à un intrant de type biomasse ainsi que (ii) de sa rentabilité économique. Plus précisément, il est nécessaire de s'attacher à l'amélioration du rendement matière combinée à une efficacité énergétique accrue.

I.1. Production de biocarburants par transformation thermochimique de biomasse : Intérêts et verrous

I.1.1. Processus de « pyro-gazéification »

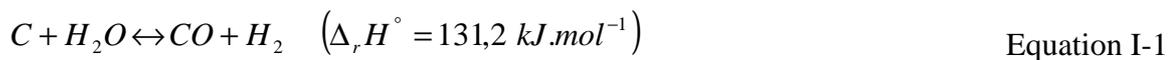
Le terme de « pyro-gazéification » sera utilisé dans le cadre de cette étude pour désigner l'ensemble des processus réactionnels subis par la biomasse, pouvant avoir lieu simultanément sous l'action de la chaleur et d'agents oxydants dans un procédé de transformation thermochimique, à savoir :

- Une étape de **volatilisation** au cours de laquelle les produits volatils tels que l'eau vont s'évaporer,
- Une étape de **pyrolyse** qui consiste en une réaction de craquage thermique ayant lieu en l'absence d'agent oxydant à des niveaux de température de l'ordre de 500°C. Cette étape conduit à la formation de gaz permanents, de goudrons* [5, 14, 15] et de résidus carbonés solides, dont la proportion est fonction du type de biomasse utilisée mais également des conditions opératoires (température T, temps de séjour τ_s ...) du procédé utilisé comme illustré dans le Tableau 1:

Tableau 1 : Répartition type des produits issus de la pyrolyse de biomasse [13]. (T : température ; τ_s : temps de séjour)

	Conditions opératoires	Liquide (%)	Solide (%)	Gaz (%)
Pyrolyse flash ou rapide*	T \approx 450-500°C, $\tau_s \approx$ seconde	75	12	13
Carbonisation ou pyrolyse lente*	T \approx 300-400°C $\tau_s \approx$ de la minute voire de l'heure (procédé Batch)	30	35	35

- Enfin, une étape de gazéification. Littéralement, la gazéification est une réaction hétérogène endothermique ($\Delta_r H > 0$) entre un résidu solide carboné et un gaz réactif oxydant (H_2O_{vap} , CO_2 ...), soit par exemple :



La vapeur d'eau est souvent préférée à l'air dans les procédés de pyro-gazéification car elle permet d'éviter une dilution du gaz de synthèse et de récupérer une quantité supplémentaire d'hydrogène via la réaction de Gaz à l'eau (ou «Water Gas Shift») (Equation I-2):



En sortie de l'étape de gazéification, les espèces en présence sont :

- Des gaz permanents*, principalement H₂, CO, CO₂, CH₄, et éventuellement une faible proportion d'autres hydrocarbures et de COV*,
- Des gaz condensables tels que les goudrons* et l'eau. Selon le type de biomasse utilisée, on peut également retrouver dans cette fraction, la présence de gaz acides (ex : H₂S) et de métaux lourds volatils (ex : Mercure, Zinc...).
- Enfin, un résidu solide fortement concentré en carbone et en composés inorganiques.

Les caractéristiques des principaux procédés de pyro-gazéification sont présentées dans le Tableau 2. Trois grandes familles de procédés sont principalement rencontrées, à savoir le lit fixe à co-courant ou contre-courant, le lit fluidisé et le réacteur à flux entraîné. En dépit de la variabilité des procédés, l'ensemble de ces technologies repose actuellement sur le même principe de fonctionnement, à savoir qu'une partie de la biomasse est brûlée pour apporter l'énergie nécessaire à la gazéification endothermique du reste de la biomasse. Ce type de procédé est dit autothermique. Pour plus d'informations sur les avantages et inconvénients de chacun de ces procédés, on pourra se reporter aux nombreux états de l'art proposés dans la littérature [5, 13, 16].

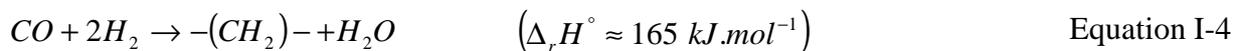
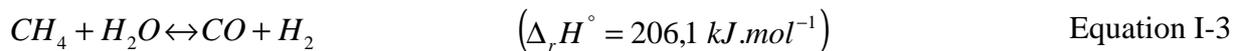
Tableau 2 : Comparaison des caractéristiques des familles de procédé de gazéification [16]

Type de Procédé	Lit Fixe		Lit fluidisé		Lit entraîné
Caractéristiques	Co-courant	Contre-courant	Bouillonnant	Circulant	
Débit de biomasse (t.h ⁻¹)	3.10 ⁻⁴ – 0,3	0,25 – 2,5	0,3 - 6	2 - 35	> 20
Température (°C)	500 – 1000		900 – 1000		900 – 1700
Pression (bar)	1 -30		1 - 15		30 – 80
Temps de séjour de la biomasse	1 à 3 h		5 à 30 min		≈ s
Formation de goudrons (g.Nm ⁻³)	Oui		Oui		Possible
	0,01 – 0,5	10 - 150	1 - 30		

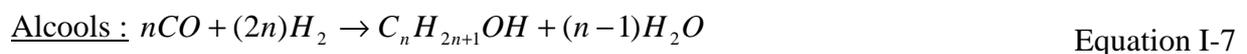
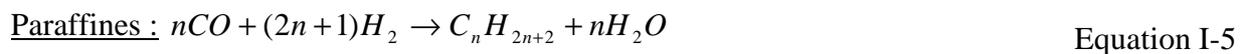
Dans la suite de l'étude, le terme de pyro-gazéification sera donc utilisé pour désigner l'ensemble du processus de transformation thermo-chimique de la biomasse.

I.1.2. Production de biocarburants de 2^{ème} génération à partir d'un gaz de synthèse

Le mélange gazeux obtenu à l'issue du processus de gazéification de biomasse peut être valorisé par la suite en carburant liquide, ou biocarburant, par la mise en œuvre du procédé Fischer-Tropsch (FT) [17]. Ce procédé, inventé en 1923 par deux chercheurs, Franz Fischer et Hans Tropsch, repose sur la réduction catalytique du monoxyde de carbone par l'hydrogène en vue d'obtenir un mélange d'hydrocarbures. Le procédé originel, visant à convertir le méthane en carburant, repose sur les deux réactions suivantes :



Depuis les années 2000, avec l'augmentation du prix du pétrole et les préoccupations environnementales, le procédé Fischer-Tropsch retrouve un intérêt économique. La réaction de Fischer-Tropsch est essentiellement une réaction d'oligomérisation / polymérisation exothermique conduisant à la formation de liaisons carbone-carbone. Cette synthèse est réalisée à partir d'un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone en présence de catalyseurs à base de fer ou de cobalt [18, 19], à des températures comprises entre 200 et 250°C et des pressions élevées, comprises entre 20 et 40 bars [17, 20-22]. A l'issue de cette synthèse, un mélange d'hydrocarbures est obtenu, constitué principalement de paraffines C_nH_{2n+2} (C_1 à C_{100}), d'oléfines C_nH_{2n} (C_2 à C_{20}), d'eau ainsi que de quelques composés oxygénés $C_nH_{2n+1}OH$ et de CO_2 issu de la réaction de Water Gas Shift (cf. Equation I-2) comme indiqués par les équations suivantes:



En fonction du procédé mis en œuvre, la proportion de ces différentes familles d'hydrocarbures varient. Un exemple de composition de biocarburant issu d'un procédé Fischer-Tropsch est donné dans le Tableau ci-dessous.

Tableau 3 : Exemple de répartition massique des produits formés lors de la synthèse FT, [17]

Product	C ₅ -C ₁₀ Cut	C ₁₁ -C ₁₄ Cut
Paraffins (%)	13	15
Olefins (%)	70	60
Aromatics (%)	5	15
Oxygenates (%)	12	10

I.1.3. Verrous technologiques

Malgré le caractère attractif et séduisant de cette filière de production de biocarburants, certains verrous restent à lever afin de démontrer sa faisabilité technico-économique. Par la suite, nous nous attacherons à décrire uniquement les difficultés rencontrées par les procédés en amont du procédé Fischer-Tropsch, et plus particulièrement au niveau de l'étage de gazéification. Ainsi est-il nécessaire :

1. D'améliorer les rendements matières. Cette exigence s'inscrit dans une démarche visant à optimiser la gestion de la ressource en biomasse lignocellulosique disponible à l'échelle nationale et ceci afin d'augmenter le pourcentage de biocarburants pouvant se substituer aux carburants d'origine fossile. En effet, la part des surfaces agricoles pouvant être affectées à la production de biocarburants sans impact sur d'autres filières actuelles de valorisation est limitée et la ressource de biomasse lignocellulosique mobilisable a été estimée dans les années 90 à environ 50 millions de tonnes en France [23]. Or les rendements matières des filières actuelles de production de biocarburants de 2^{ème} génération sont limités à environ 15%, ce qui correspond à une production annuelle d'environ 7,5 Mtep de biocarburant, quantité insuffisante face aux 50Mtep actuellement utilisés par le seul secteur des transports. La levée de ce verrou nécessite une amélioration des taux de conversion de la biomasse en gaz de synthèse, ou syngas, au niveau de l'étage de gazéification,
2. D'améliorer la qualité du gaz de synthèse, i.e. maximiser la teneur en H₂ et CO et minimiser la présence d'impuretés organiques, ou goudrons*. En effet, le procédé Fischer-Tropsch requiert un gaz de synthèse de haute qualité de telle sorte que, par exemple, la concentration totale en goudrons soit inférieure à 0,1 mg.Nm⁻³ pour limiter les problèmes d'usure et de corrosion des installations suite à une condensation de ces impuretés dans les parties froides du procédé ainsi que des problèmes d'empoisonnement des catalyseurs du

procédé FT [8, 24]. Malgré les méthodes développées pour le traitement des gaz [25], il est préférable d'un point de vue technico-économique de minimiser la teneur de ces impuretés directement lors de la gazéification. Dans le cas des procédés de type lit fluidisé ou lit fixe, il existe une incompatibilité entre les niveaux de température nécessaires pour, d'une part, éliminer les goudrons et d'autre part, éviter le risque de fusion des cendres. En effet, le craquage thermique des premiers est obtenu à des températures supérieures à 1300°C [5] alors que la formation d'agglomérats de mâchefer entraînant des risques de rétention et de blocage des matières solides en cours de transformation commence dès 900°C. Ceci constitue une raison pour laquelle la technologie des réacteurs à flux entraînés est à priori privilégiée,

3. D'améliorer les rendements énergétiques. Globalement, la levée de ce verrou nécessite une réflexion plus générale sur l'ensemble du procédé de production de biocarburants, incluant les étapes de collecte, d'acheminement, de pré-conditionnement, de gazéification, les opérations de lavage, le procédé Fischer-Tropsch etc... En ce qui concerne l'étape de gazéification, on cherche à maximiser le PCI du gaz de synthèse par rapport à l'énergie nécessaire à sa production. De plus, au préalable, il est également nécessaire de densifier énergétiquement et d'homogénéiser la ressource en biomasse lignocellulosique. En effet, dans l'optique d'une mobilisation de fortes quantités de ressources, la biomasse brute a l'inconvénient d'être géographiquement dispersée et énergétiquement peu concentrée ($\text{PCI} \approx 7 - 18 \text{ MJ.kg}^{-1}$, selon la teneur en eau considérée). Pour limiter l'impact économique et environnemental du transport, une alternative à sa valorisation directe consiste à pré-conditionner la biomasse sur des sites décentralisés, à proximité de la récolte, assurant son prétraitement et sa densification énergétique avant son transport vers les unités centralisées de transformation thermochimique. Cette solution devrait aussi permettre d'homogénéiser la matière afin de s'affranchir en partie de la variabilité chimique de l'intrant biomasse qui peut générer des problèmes de fonctionnement en régime stationnaire du procédé de gazéification. Cependant, la mise en œuvre de procédés de pré-conditionnement induit intrinsèquement des coûts supplémentaires. Ainsi dans le cas de la pyrolyse flash (cf. §II.1), un rendement matière limité à 70% en huile de pyrolyse est obtenu. Par conséquent, des réflexions prenant à la fois en compte des aspects technico-économiques, sociétaux et environnementaux [26, 27] sont en cours afin de définir la stratégie optimale quant à l'acheminement de la matière première sur les sites de production.

I.2. Gazéification par voie allothermique

Actuellement les procédés de gazéification reposent pour la plupart sur des technologies dites autothermiques (cf. Tableau 2) qui ne permettent pas de répondre de façon satisfaisante au premier verrou identifié précédemment, à savoir une amélioration des rendements matière mais permet en revanche de répondre à celui concernant les rendements énergétiques. Afin d'optimiser l'étape de gazéification en vue de meilleurs rendements matière et énergie, des recherches sont actuellement en cours afin de caractériser et d'évaluer un procédé de gazéification dit allothermique. Contrairement à l'autothermique, ce type de procédé repose sur l'utilisation d'une source d'énergie externe. Il présente l'avantage de conserver la totalité de la biomasse entrante pour sa conversion en gaz de synthèse et par conséquent permet d'augmenter les rendements matières. L'utilisation d'un outil plasma* thermique a été identifiée par le CEA comme une technologie innovante dans la transformation thermochimique de la biomasse [28]. En revanche, des études supplémentaires sont nécessaires pour justifier de sa rentabilité énergétique ainsi que de son rôle thermique et chimique dans la destruction des goudrons. Le procédé envisagé est décrit au paragraphe I.2.2.

I.2.1. Etat de l'art des procédés plasma de gazéification de biomasse

Depuis les années 80, de nombreux procédés de traitement des déchets par voie plasma ont été étudiés (Figure 2) et mis en œuvre essentiellement pour la destruction ou la stabilisation de déchets dits dangereux [29-35] tels que les déchets chimiques, les déchets faiblement radioactifs ou encore les déchets à risque tels que l'amiante, les terres polluées etc... En effet, un plasma thermique, de par ses caractéristiques (enthalpie, température et radicaux favorisant les mécanismes réactionnels, cf. § II.2) permet, en principe, de détruire tout type de matériau grâce au transfert d'une grande quantité d'énergie à la charge dans un volume réactionnel restreint. Jusqu'à présent, leur coût énergétique élevé limitait l'usage de ces procédés à des déchets pour lesquels aucune autre filière de traitement (incinération, mise en décharge...) ne pouvait être envisagée pour des raisons sanitaires, environnementales ou techniques. Pour de plus amples informations sur ces procédés, on pourra se référer aux travaux décrits dans la littérature [32, 36-40].

Face à la nouvelle donne énergétique et environnementale, l'utilisation d'un plasma thermique apparaît aujourd'hui comme une solution potentiellement intéressante pour

produire un gaz de synthèse par transformation thermo-chimique de déchets carbonés tels que la biomasse. En effet, l'utilisation d'une source d'énergie externe permet (i) d'optimiser la gestion de la ressource en biomasse lignocellulosique mobilisable pour la production de biocarburants [23] ; (ii) de respecter la neutralité du bilan CO₂ lorsque le procédé plasma est alimenté par une énergie d'origine électrique dans la mesure où la source de cette dernière n'est pas elle-même génératrice de CO₂ ; (iii) d'augmenter à priori les cinétiques réactionnelles par la présence d'espèces actives au sein du plasma et donc de rendre les installations de gazéification plus compactes. Il est à noter que l'utilisation d'un tel outil plasma n'est industriellement pertinent que dans la mesure où aucun gaz plasmagène susceptible de polluer ou de diluer le gaz de synthèse à produire ne serait utilisé [41-43]. C'est pourquoi, des développements sont actuellement en cours pour développer des torches de fortes puissances (MWe) fonctionnant avec des gaz de synthèse de type H₂, CO, CO₂, CH₄ et/ou les gaz de têtes du procédé Fischer-Tropsch C₁-C₄ [44]. L'objectif n'est donc plus de gérer des déchets indésirables mais de valoriser une matière organique en gaz de synthèse en vue de produire une source d'énergie. Le développement de cette filière est conditionné par le rendement énergétique et le rendement matière du procédé global ainsi que par une meilleure destruction des goudrons.

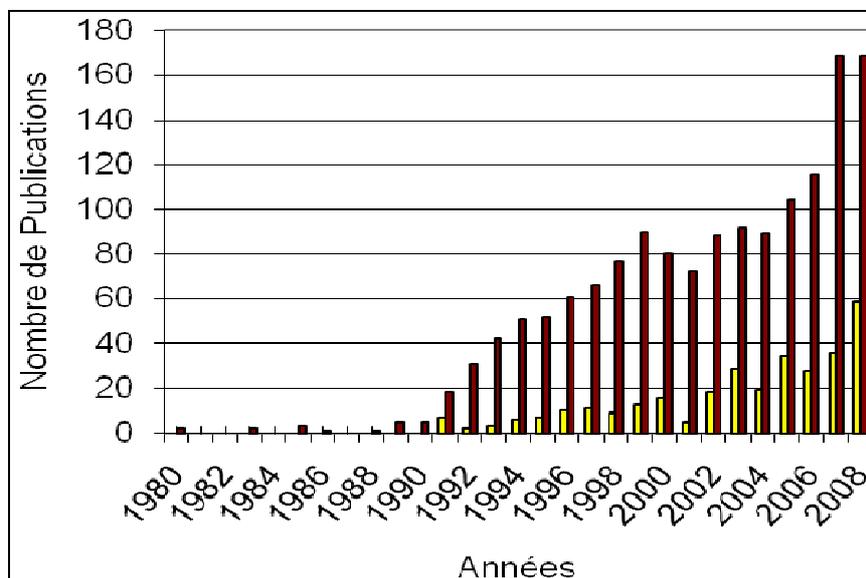


Figure 2 : Evolution du nombre de publication entre 1980 et 2009 sur l'utilisation d'outils plasma pour transformer des déchets (rouge) ou de la biomasse (jaune)

Ces différents points seront abordés par la suite au travers des données issues de la littérature portant sur la gazéification de biomasse par plasma. Notons que, du fait du caractère novateur de cette thématique, les études reportées dans la littérature sont récentes et relativement peu nombreuses comme l'illustre la Figure 2. Depuis 2002 on assiste malgré tout à une nette augmentation du nombre de publications qui passe de 18 en 2002 à 59 en 2008. Aussi l'étude bibliographique que nous présenterons est-elle restreinte et issue essentiellement pour des études des auteurs suivants :

- *Hrabovsky et al* [45-50]. Ces derniers ont publié de nombreuses études sur la gazéification de biomasse solide, sous la forme de granulés de bois traités dans un plasma Ar-H₂O généré par une torche à plasma d'arc stabilisée par un vortex d'eau liquide. L'arc généré au niveau de la pointe de cathode s'accroche sur une anode en rotation, déportée à l'extérieur de la tuyère. En raison du fort rayonnement du plasma, une partie de l'eau est vaporisée, ionisée et entraînée dans l'écoulement. L'utilisation de l'eau permet de générer un plasma fortement enthalpique ($h > 200 \text{ MJ.kg}^{-1}$) dont la température moyenne est de l'ordre de 15000K et qui de plus apporte une partie de l'agent oxydant nécessaire à la gazéification. La puissance thermique de la torche utilisée est comprise entre 90 et 150kW. Le procédé étudié repose sur l'introduction de biomasse solide par gravité ($5 < q_{\text{biomasse}} < 50 \text{ kg.h}^{-1}$) dans un réacteur plasma dont la température au voisinage des parois est de l'ordre de 1700°C (cf. Figure 3).

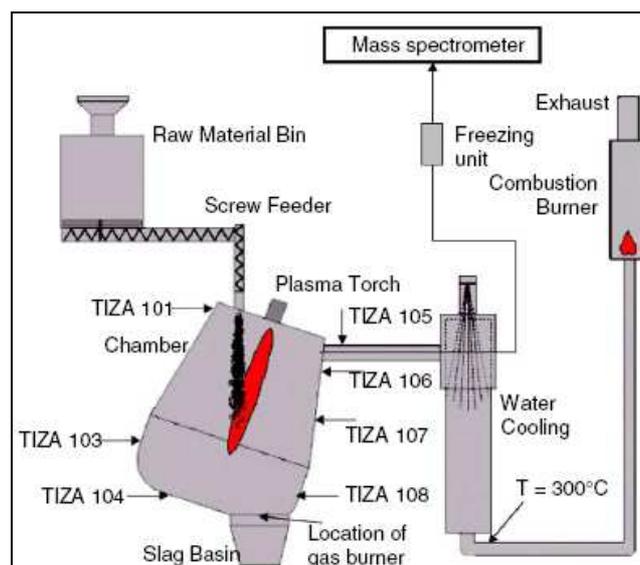


Figure 3 : Schéma du procédé allothermique de gazéification de bois [47]

- Zhao et al [51]. Ces auteurs se sont intéressés à la pyrolyse de particules de bois dans un plasma Ar-H₂, caractérisé par une puissance thermique de 40 kW, une enthalpie de 24 MJ.kg⁻¹ et des débits de gaz plasmagène et de biomasse de l'ordre du g.s⁻¹. Il est à noter qu'aucun agent oxydant n'a été ajouté pour la vapogazéification du résidu.
- Rutberg et al [52]. Ils ont réalisé une étude d'optimisation d'un procédé de gazéification de bois en considérant le méthane comme molécule modèle de déchets.

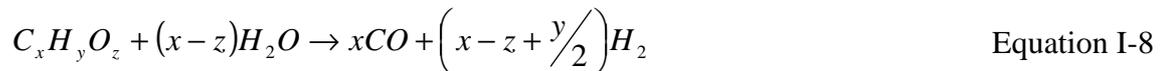
I.2.1.1. Taux de conversion / Rendement matière

Avant tout, il convient de définir la signification de ces deux termes :

- Taux de conversion, η . Il est défini comme le rapport du débit de matière organique réellement convertie par la réaction de pyro-gazéification en gaz de synthèse (cf. Equation I-8) au débit de matière organique introduit dans le réacteur. Il s'exprime donc selon

l'expression suivante :

$$\eta = \frac{\dot{q}_{C_xH_yO_z, converti}}{\dot{q}_{C_xH_yO_z, introduit}}$$



- Rendement matière, R. Il est défini comme le rapport de la masse de biocarburant produit en sortie du procédé Fischer-Tropsch à celle de la biomasse introduite à l'entrée du procédé global. Il considère le procédé de production de biocarburant dans son ensemble.

L'ensemble des études expérimentales précitées indique une conversion quasi-totale de la biomasse introduite dans le plasma (soit $\eta \approx 1$), conduisant à la production d'un gaz de synthèse de bonne qualité enrichi en monoxyde de carbone et en hydrogène. Ces résultats sont en accord avec les calculs de composition à l'équilibre thermodynamique du système C-H-O-Ar [53]. Ainsi, *Van Oost et al [49]* observé ont une conversion totale du bois traité a été observé par: les pourcentages volumiques varient entre 28 et 46% pour H₂ et entre 44 et 68% pour CO en fonction des conditions opératoires tandis que *Zhao et al [51]* ont obtenu des taux de conversion en carbone de l'ordre de 80% et des teneurs en CO plus faibles ($\approx 32\%$) du fait de l'absence d'agent oxydant.

En se basant sur ce résultat, à savoir l'obtention d'un taux de conversion proche de 1, *Brothier et al [41]* ont évalué les rendements matière (R) potentiels d'un procédé allothermique et d'un

procédé autothermique et les ont estimé respectivement à 30% et 15% (cf. Tableau 4). L'utilisation d'une source d'énergie externe pour réaliser la transformation thermochimique de la biomasse doit donc conduire à des rendements matières supérieurs à ceux des procédés autothermiques puisque la totalité de la biomasse est conservée pour la production du gaz de synthèse.

Tableau 4 : Comparaison des rendements masse théoriques pour différentes configurations de gazéification [41].

Type de Procédé	Autothermique	Semi allothermique**	Allothermique	Allothermique + apport H ₂ ***
Rendement matière Potentiel français*	≈ 15% (7,5Mtep)	≈ 20% (10Mtep)	≈ 30% (15Mtep)	≈ 45% (25Mtep)

* Relatif aux 50 Mt de biomasse lignocellulosique disponibles en France [23]

** Procédé de gazéification autothermique couplé avec un étage haute température utilisant une torche plasma

*** Procédé de gazéification allothermique avec un apport d'hydrogène avant le procédé FT de telle sorte que le rapport molaire H₂/CO soit égal à 2 (Pas d'étape de WGS)

I.2.1.2. Impuretés organiques (= goudrons)

Les seules informations disponibles sur la présence de goudrons dans le gaz de synthèse sont données par *Van Oost et al* [47] qui mesurent une teneur en goudrons en sortie de gazéifieur inférieure au mg.Nm⁻³, soit 1000 fois plus faible que celles obtenues avec un gazéifieur autothermique industriel de type FICFB (Lit fluidisé circulant, cf. Tableau 2 et Figure 4) qui est de l'ordre du g.Nm⁻³ [24, 54].

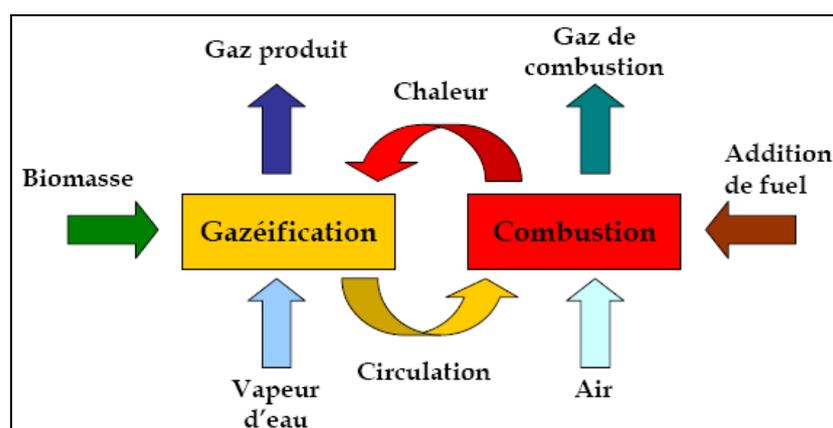


Figure 4 : Schéma de principe du FICFB

Dans son inventaire des méthodes de destruction et/ou de réduction des goudrons, Han [55] a identifié la voie plasma comme une alternative aux solutions existantes (telles que le lavage de gaz, l'utilisation de catalyseurs etc...[25]) pour limiter la formation de goudrons. Ce constat s'appuie sur des études utilisant des plasmas non thermiques de type décharge couronne [56-59] dont les températures ne dépassent pas 400°C. Ainsi le rôle purement « chimique » du plasma grâce aux radicaux et aux espèces ionisées créées par des électrons énergétiques (1-10 eV) a été mis en évidence. Ces études montrent que plus de 99% des goudrons sont dégradés par l'« effet chimique » du plasma et plus précisément par des réactions d'oxydation mettant en jeu principalement des radicaux OH et O. Le plasma semble donc être un environnement efficace dans la réduction des goudrons de par les hauts niveaux de températures rencontrés (effet thermique) et la présence d'espèces radicalaires fortement réactives (effet chimique).

I.2.1.3. Rendement énergétique

Le rendement énergétique, R_E est défini selon l'expression suivante :

$$R_E = \frac{P_{syngas}}{P_{TOT,plasma} + P_{biomasse}}, \text{ où } P_{syngas}, P_{TOT,plasma} \text{ et } P_{biomasse} \text{ correspondent respectivement à la}$$

puissance contenue dans le gaz de synthèse en sortie du gazéifieur allothermique, celle fournie à la torche plasma et celle initialement contenue dans la biomasse.

Comme précédemment, peu de données sont disponibles dans la littérature pour évaluer l'efficacité énergétique de ce procédé, peu d'études technico-économiques ayant été réalisées sur ce sujet. A défaut de connaître le PCI de la biomasse utilisée par les différents auteurs celui-ci a été estimé à 17 MJ.kg⁻¹ [16, 60] et le calcul du rendement énergétique R_E des procédés développés par Hrabrovsky et Zhao est présenté dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Compilation des données issues de la littérature en termes de rendement énergétique des procédés de gazéification allothermique ($P_{syngas} = Q_{syngas} \times PCI$)

	P_{TOT} (kW)	$\dot{q}_{biomasse}$ (kg.h ⁻¹)	Q_{syngas} (Nm ³ .h ⁻¹)	PCI (MJ.Nm ⁻³)	R_E (%)
<i>Hrabrovsky et al</i>	104	6,9	7,1	10,7	0,15
	108	47,2	76,4	11,6	0,75
<i>Zhao</i>	41	8	10,8	10,3	0,39
		7,7	7,1	10,7	0,20
		9,2	6,7	7,1	0,16

La capacité thermique du gaz de synthèse a été calculée en ne considérant que l'hydrogène et le monoxyde de carbone : elle est comprise entre 7 et 12 MJ.Nm⁻³. D'une façon générale, le rendement énergétique est compris entre 0,15 et 0,75. D'après les essais de *Hrabrovsky et al*, le rendement énergétique est d'autant meilleur que les débits de biomasse sont élevés. Cette observation traduit bien la notion de facteur d'échelle, les procédés étudiés dans la littérature n'étant pas optimisés pour une production industrielle. Par conséquent, dans l'état actuel des études s'intéressant aux procédés allothermiques de gazéification de biomasse, il est difficile de donner des valeurs précises quant au rendement énergétique d'un tel procédé industriel.

I.2.2. Principe du procédé retenu pour cette étude

- Le procédé envisagé s'appuie sur la technologie autothermique « Choren » (Choren Industries GmbH) déjà existante (cf. Figure 5 et Figure 6) qui repose sur l'utilisation d'un réacteur de gazéification à flux entraîné (RFE) [61, 62].

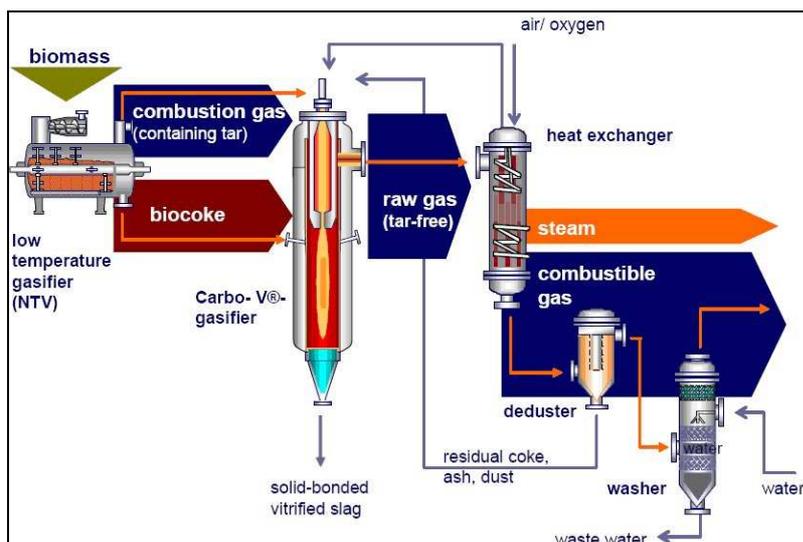


Figure 5 : Schéma du procédé Choren autothermique existant [63]

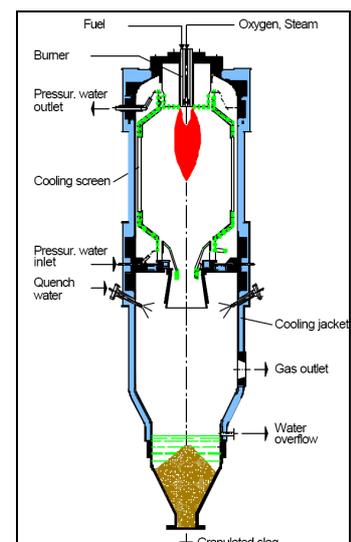


Figure 6 : Schéma d'un RFE [64]

En effet, parmi les technologies existantes (§ I.1.1), le réacteur à flux entraîné semble être le plus prometteur industriellement grâce :

- Aux fortes puissances pouvant être mises en œuvre (> 100 MW électrique),
- aux taux de conversion élevés (> 99%) avec un gaz de bonne qualité i.e. riche en CO/H₂ du fait des niveaux élevés de température (≈ 1500°C),
- à la présence limitée de goudrons,

- à la vitrification des cendres en fond de réacteur

Ce procédé repose sur trois étapes successives. Tout d'abord, la biomasse est soumise à un prétraitement en absence d'oxygène à des températures d'environ 500 °C, qui conduit à la formation de résidus carbonés (coke) et de gaz chargés en goudrons. La phase gazeuse est introduite dans la chambre de combustion où elle est partiellement oxydée et libère ainsi l'énergie nécessaire pour la gazéification du reste de la biomasse et du résidu carboné issu de l'étape de prétraitement. Les niveaux de température de l'ordre de 1300 – 1500°C permettent la fusion des cendres qui sont récupérées dans le fond du réacteur. Finalement, le gaz de synthèse issu du gazéifieur subit un ensemble d'opérations de nettoyage afin d'éliminer les impuretés résiduelles.

L'idée est de modifier ce procédé en remplaçant la partie autothermique d'injection et de combustion du mélange (gaz – air) par un système constitué d'une ou plusieurs torches plasma de forte puissance ($\approx 10 \text{ MW}_e$ unitaire). Celles-ci seront alimentées avec un gaz plasmagène de type ($\text{CO} / \text{H}_2 / \text{CO}_2 / \text{CH}_4$) issu des gaz produits par le procédé. Selon la nature de ces gaz, la recirculation partielle du gaz de synthèse à hauteur d'environ 15%, prélevé à différents points dans le procédé global (Figure 7), devrait être suffisante pour alimenter la torche plasma de l'étage de gazéification. La biomasse sera mélangée au faible débit de gaz plasmagène de telle sorte que la température du mélange résultant soit limitée à 1500°C. Ce principe permet de s'affranchir de l'utilisation de gaz tels que l'air, l'azote ou l'argon généralement utilisés dans les procédés industriels utilisant des torches plasma ce qui permettra d'éviter une dilution du gaz de synthèse produit.

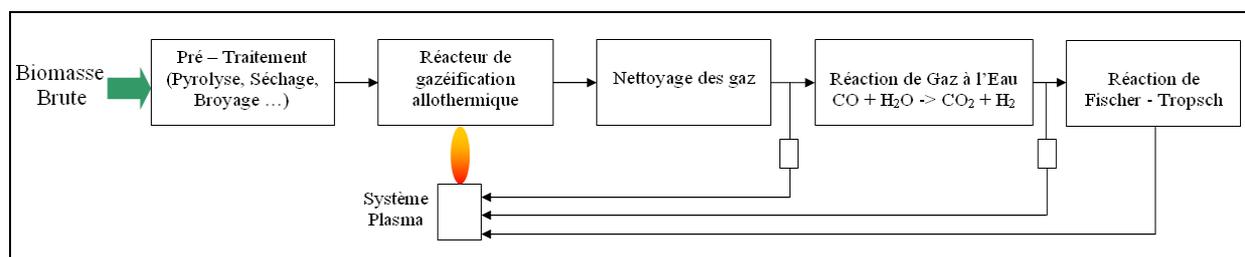


Figure 7 : Schéma de principe d'un procédé allothermique de conversion de la biomasse [65]

I.2.3. Enjeux scientifiques / Attendus

Cette configuration devrait permettre de lever les verrous cités précédemment (§ I.1.3). En effet, un tel procédé devrait conduire à :

- Maximiser les rendements matières, d'une part, via l'utilisation d'une source d'énergie externe permettant d'optimiser le taux d'utilisation de la ressource en biomasse lignocellulosique et, d'autre part, grâce aux niveaux de température atteints ($\approx 1500^\circ\text{C}$). Ceux-ci permettent de minimiser les écarts par rapport à l'équilibre thermodynamique et donc favorisent les réactions de gazéification dans le sens d'une augmentation du rapport H_2/CO [53],
- Favoriser l'élimination des impuretés organiques de type goudrons. En effet, les températures élevées du plasma ainsi que l'utilisation d'un gaz plasmagène constitué de gaz diatomiques et oxygénés de type $\text{H}_2 / \text{CO} / \text{CO}_2 / \text{CH}_4$ permettront de travailler dans un environnement réactif, qui d'après la revue bibliographique présentée précédemment, devrait conduire à l'élimination des goudrons grâce aux réactions avec les espèces radicalaires. De plus, les niveaux de température atteints devraient également permettre de limiter la présence d'impuretés inorganiques dans le gaz de synthèse, celles-ci étant récupérées sous la forme de cendres en fond de réacteur,
- Limiter la présence d'espèces gazeuses diluantes à faibles PCI telles que CO_2 et H_2O du fait de l'absence de combustion d'une partie de la biomasse. La non-dilution du syngas et l'absence d'impureté organique et inorganique sont des éléments favorables pour le rendement énergétique global du procédé de production de biocarburants car ils devraient conduire à l'obtention d'un gaz de synthèse ayant un pouvoir calorifique élevé ($\approx 15 \text{ MJ.kg}^{-1}$) et permettre d'alléger les installations de nettoyage des gaz en sortie de gazéifieur,
- De réduire le volume des installations (τ_s , temps de séjour plus court) par rapport aux procédés classiques, à cause de la densité énergétique élevée du plasma et d'un transfert de chaleur efficace entre la biomasse à convertir et le milieu plasma.

Malgré tout, la mise en œuvre d'un outil plasma suscite certaines interrogations sur la faisabilité technico-économique de cette technologie. Pour évaluer le potentiel de cette filière, il convient tout d'abord de démontrer la faisabilité du fonctionnement d'une torche à plasma d'arc avec un mélange de gaz plasmagène de type syngas ($\text{CO}+\text{H}_2$) avec des rendements

énergétiques supérieurs à 80%, une des conditions nécessaires à la rentabilité énergétique d'un tel procédé. Actuellement, certaines torches de forte puissance permettent d'atteindre des rendements énergétiques de 85% avec de l'air [44]. De plus, l'estimation du rendement énergétique du procédé global est nécessaire et doit être comparée à celui d'un procédé basé sur une technologie autothermique. Pour cela, des données comme l'efficacité énergétique de la torche, le débit de recirculation du gaz de synthèse nécessaire pour assurer la gazéification de la biomasse, les pertes aux parois ainsi que l'impact du temps de séjour sur le taux de conversion sont nécessaires. Il est également important de quantifier l'effet thermique et l'effet chimique du plasma sur la qualité du gaz de synthèse (taux de conversion en H_2 /CO, destruction des goudrons). Enfin, il est nécessaire de qualifier et d'optimiser l'homogénéité du traitement (notamment hydrodynamique, thermique et massique) de la biomasse par le jet de plasma. Ce traitement dépend notamment (i) des conditions d'injection de la biomasse dans le jet de plasma caractérisé par son instationnarité (du fait des fluctuations du pied d'arc dans la torche), et de forts gradients thermiques, (ii) des éventuels mécanismes de fragmentation si la biomasse est introduite sous forme liquide et (iii) des phénomènes de recirculation du gaz dans le réacteur et de dispersion turbulente.

I.3. Positionnement de l'étude

Dans les travaux qui suivent, nous allons nous intéresser à la gazéification de biomasse dans un plasma thermique. Le choix de l'utilisation du plasma thermique a été justifié précédemment. Contrairement à l'ensemble des études bibliographiques présentées, la biomasse utilisée dans cette étude se présente sous forme liquide. Plus précisément, il s'agit d'une huile de pyrolyse*, également appelée bio-huile, issue du prétraitement par pyrolyse flash de biomasse solide dont les caractéristiques seront présentées ultérieurement (§ II.1). Le choix d'un tel intrant repose tout d'abord sur la nécessité de densification et d'homogénéisation de la biomasse, identifiée comme un des points à améliorer dans le schéma global de production de biocarburants (cf. § I.1.3). En effet, en fonction de la biomasse brute de départ (plaquette de bois, écorces, granulés), la densité énergétique des huiles de pyrolyse peut atteindre jusqu'à trois fois celle de la biomasse [66, 67] qui est comprise entre 16 et 19 MJ.kg⁻¹. De plus, l'utilisation de biomasse liquide est préférable, au moins pour cette première étude, pour des raisons technologiques d'injection. En effet, la biomasse brute est un matériau peu dense (densité apparente comprise entre 0,5 et 0,7 dans le

cas de résineux à 15% d'humidité ayant subis un prétraitement de type broyage et/ou torréfaction), friable et sans tenue mécanique. Par conséquent, il est difficile de conférer aux particules solides la quantité de mouvement nécessaire pour pénétrer au cœur du plasma, condition nécessaire à son traitement, sans engendrer une perturbation importante du jet de plasma (débit de gaz d'injection élevé). Il faut cependant noter qu'il convient de démontrer l'intérêt technico-économique d'utiliser ce type d'intrant liquide dans un procédé de gazéification intégré en termes de rendements matière / énergie globaux et de faisabilité technique (spécificité des procédés de pyrolyse flash). Cette démonstration fait l'objet du Projet ANR PRECOND.

L'objectif scientifique de cette étude est donc double :

- Il s'agit, d'une part, de qualifier et de quantifier l'apport thermique d'un écoulement plasma inerte sur la gazéification de bio-huile en termes de rendements matières, de destruction de goudrons et de qualité de gaz. Seul l'effet du dard plasma, de faibles dimensions, sera caractérisé en terme de production de gaz permanents (H_2 , CO , CO_2 et CH_4) et de destruction de goudrons. Pour cela, le liquide de pyrolyse sera injecté au cœur du dard plasma via une injection transverse, dans les zones les plus chaudes. L'objectif de cette étude n'est pas d'optimiser un procédé de gazéification mais d'évaluer l'effet thermique du volume réactionnel plasma sur la conversion de bio-huile et ainsi apporter des éléments de compréhension dans les mécanismes impliqués dans la pyro-gazéification de bio-huile par plasma. Cette première partie sera réalisée sur la base des données expérimentales obtenues à l'échelle laboratoire sur le pilote BIOMAP (cf. §IV.1). Pour ce faire, il a été nécessaire de mettre en œuvre une instrumentation en adéquation avec les résultats attendus de façon à permettre une analyse précise, qualitative et quantitative des composés issus de la dégradation de la biomasse (gaz permanents, goudrons, suies) avec l'objectif de fournir des résultats qui apportent des éléments de consolidation dans le choix de la filière allothermique,
- D'autre part, cette étude vise à développer et valider un modèle numérique de gazéification de biomasse dans un réacteur plasma en vue d'une extrapolation à plus grande échelle des résultats acquis sur BIOMAP. Plus précisément, il s'agit de proposer un modèle numérique prenant en compte :

- l'écoulement plasma dans le réacteur. Le choix du modèle nécessite, en particulier, d'identifier les attendus de cette étude en termes de précision du modèle et de temps de calcul, deux critères généralement antagonistes. Il s'appuie sur une analyse des différents modèles d'écoulement plasma proposés dans la littérature,
- les interactions plasma – jet de liquide. Sur la base de données bibliographiques, il s'agit de définir et de caractériser l'ensemble des phénomènes physico-chimiques auxquels est soumis le jet de biomasse liquide injecté au sein du dard plasma et ceci afin de dégager les étapes conditionnant la transformation de la biomasse. Une fois identifiées, des essais expérimentaux ciblés seront réalisés afin d'apporter des informations complémentaires ou manquantes dans la littérature, informations indispensables pour alimenter et/ou valider le modèle numérique,
- la cinétique de gazéification de biomasse en milieu plasma. Dans un premier temps, il convient de définir, sur la base de données bibliographiques, le degré de complexité du modèle cinétique souhaité dans le cadre de cette étude en fonction de la complexité du système (plasma / bio-huile) étudié, des moyens expérimentaux à disposition, des résultats attendus par le modèle numérique et du temps de calcul nécessaire pour les obtenir. Une fois ce modèle défini, des essais expérimentaux seront réalisés afin d'apporter les données nécessaires au développement et à la validation du modèle.

La méthodologie d'étude présentée précédemment est schématisée sur la Figure 8.

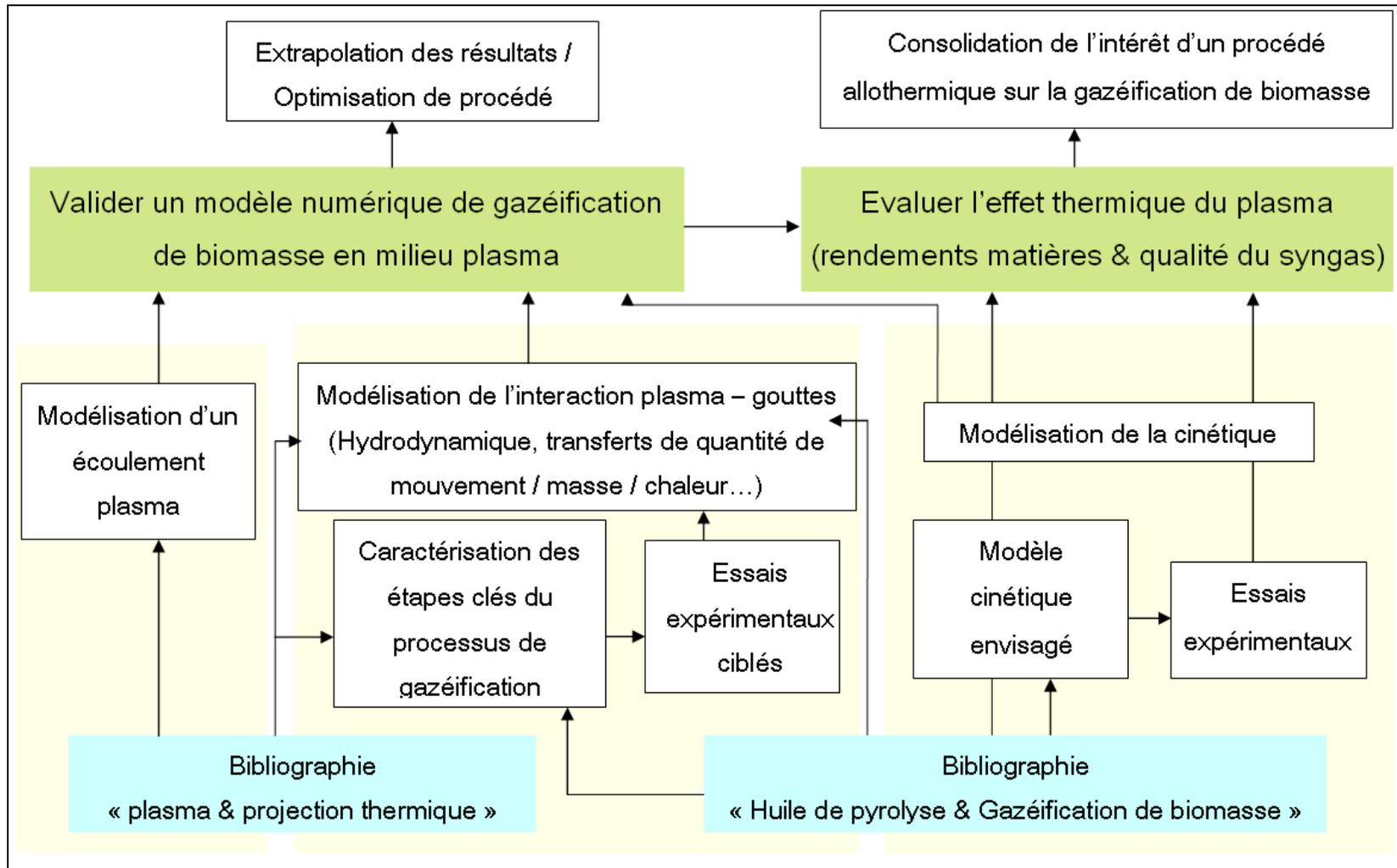


Figure 8 : Méthodologie générale mise en œuvre dans cette étude

II. Etude bibliographique de l'interaction d'un écoulement plasma et d'un jet liquide de bio-huile

Dans le cadre de cette étude, le choix a été fait (i) de travailler avec un produit issu du prétraitement de biomasse solide par pyrolyse flash, à savoir une huile de pyrolyse, et (ii) d'utiliser un plasma thermique avec des gaz plasmagènes chimiquement inertes. Le procédé repose donc sur l'injection d'un jet liquide de bio-huile dans le cœur d'un jet de plasma, zones les plus chaudes du milieu de traitement. Le but est de gazéifier la bio-huile et obtenir, des taux de conversion élevés ainsi qu'une dégradation poussée des espèces réfractaires, de type goudrons*. Ce procédé utilise une torche à plasma à cathode chaude (cathode pleine en tungstène) pour laquelle l'injection du liquide ne peut être effectuée que transversalement au jet plasma.

Afin de définir la stratégie à mettre en œuvre pour mener à bien cette étude, une recherche bibliographique a été réalisée et la synthèse en est présentée dans ce chapitre. Elle vise à apporter des éléments de compréhension des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu dans la gazéification de bio-huile par un plasma thermique et à proposer une stratégie numérique pour un modèle de gazéification en milieu plasma.

Plus précisément, cette étude bibliographique a été conduite afin de

- Caractériser l'huile de pyrolyse, constituant le réactif choisi dans cette étude. Une caractérisation qualitative et quantitative permet de préciser (i) les propriétés physico-chimiques influentes dans le processus de gazéification et (ii) la composition chimique de ce produit, donnée nécessaire pour établir la démarche de modélisation de la cinétique chimique à mettre en place,
- Caractériser le milieu de gazéification que constitue le plasma thermique. Il s'agit notamment de définir quelles sont ses spécificités afin d'apporter des outils d'aide à la définition des conditions expérimentales,

- Déterminer, au travers d'une analyse phénoménologique, les étapes principales et éventuellement limitantes dans le processus de gazéification en milieu plasma. Dans ce volet, il convient en particulier de faire un état des lieux des mécanismes physiques et chimiques (fragmentation, transferts de chaleur, cinétique réactionnelle etc...) impliqués dans la gazéification de bio-huile, proposés dans la littérature. De plus, cette étude bibliographique doit apporter des éléments de réponse à la problématique suivante : « Comment étudier et définir un mécanisme réactionnel en milieu plasma ? »,

Enfin le but de ce travail étant également de proposer un modèle numérique de gazéification en milieu plasma, cette étude bibliographique doit permettre d'établir un bilan des modèles numériques décrits dans la littérature afin d'identifier (i) les modèles qui seraient les plus aptes à décrire notre procédé et (ii) les étapes pour lesquelles peu de modèles numériques existent et qui, par conséquent, exigent un effort expérimental et/ou numérique particulier.

II.1. Définition d'une huile de pyrolyse

II.1.1. Procédé d'obtention d'une bio-huile

L'huile de pyrolyse est obtenue par pyrolyse flash de biomasse solide. Ce procédé thermique consiste à chauffer rapidement la biomasse en absence d'oxygène à des températures et temps de séjour, respectivement de l'ordre de 500°C et quelques secondes. D'une façon générale, les polymères constitutifs de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) sont dégradés sous l'effet de la chaleur via des réactions de dépolymérisation et de fragmentation (cf. ANNEXE 1: Biomasse & Pyrolyse), et conduisent à la formation de gaz permanents, de vapeurs condensables, d'aérosols et de résidus carbonés. Le refroidissement brutal des produits volatils permet de figer les différentes espèces issues de la dégradation de la biomasse et conduit à la formation d'un liquide marron foncé, appelé **bio-huile**. Typiquement, la pyrolyse flash conduit à la formation de 60 à 75 pds% de bio-huile liquide, le reste étant constitué de coke (15-25% pds) et de gaz permanents (cf. Tableau 1).

Le Tableau 6 présente un comparatif des principaux types de procédé de pyrolyse flash proposés dans la littérature. On pourra, pour avoir plus d'informations, se reporter aux nombreuses études sur ce sujet [1, 13, 16, 68-72].

Tableau 6 : Comparaison des procédés de pyrolyse flash [16, 73, 74]

Type	Industriels	Caractéristiques				η (%)	Avantages	Inconvénients	Etat et Exemple de procédés industriels	Qualité des huiles (Valeurs moyennes)			
		T (°C)	P _{reacteur}	τ_s (s)	Débit (kg.h ⁻¹)					PCI (MJ.kg ⁻¹)	ρ (kg.m ⁻³)	ν (mm ² .s ⁻¹)	% eau (pds)
Lit fluidisé	Dynamotive [75], Wellman	450-500	P _{atm}			60-75	- Procédé flexible, robuste et bien maîtrisé	- Nécessite une biomasse finement divisée - Rendement énergétique limité - Utilisation de quantité importante de gaz vecteur - Energie fournie par apport extérieur (pas de combustion du résidu carboné)	Démonstrateur : 200–4000 kg.h ⁻¹ Pilote : 20 -200 kg.h ⁻¹ Laboratoire : 1 -20 kg.h ⁻¹ Démonstrateur : Pilote industriel Dynamotive à 450 kg.h ⁻¹ (R&D)	16	1200	60 (20°C)	24
Lit fluidisé circulant	Ensyn [76]	500	P _{atm}	0,1	650-1500	75	- Temps de séjour court - Bon transfert de chaleur et de matière	- Fort taux de matière solide (coke + sable) dans les vapeurs produites - Usure importante des parois du réacteur (phénomène d'attrition) - Amélioration de la qualité des huiles nécessaires pour carburants liquides	Démonstrateur : Pilote à VTT (Finlande) de quelques kg.h ⁻¹ . Pilote à ENEL (Italie) \approx 650 kg.h ⁻¹	15-19	1160-1220	134 (40°C)	14-31
Réacteur à cône rotatif	BTG [77]	550	P _{atm}	0,1 -1	50-200	70	- Temps de séjour court - Bon transfert de chaleur et de matière - Produits non dilués (absence de gaz vecteur)	- Extrapolation industrielle difficile - Tenue mécanique du réacteur à confirmer (vieillessement par abrasion)	Pilote : Unités pilotes de 50 à 200 kg.h ⁻¹	14,8	1200	53 (40°C)	18
Réacteur ablatif	NREL, CNRS Nancy [78, 79]	500	50 kPa	1	20-30	60-65	- Procédé compact - Broyage fin non nécessaire - Produits non dilués (absence de gaz vecteur)	- Extrapolation industrielle difficile : problème de chauffage et d'usure de la plaque abrasive	Laboratoire : Pas de procédés industriels	17	1200	80 (30°C)	17
Réacteur sous pression réduits	Pyrovac [74]	450	< 15 kPa		100-3500	50	- Variété de biomasse utilisée (voir même déchets) - Temps de séjours très court (Vide)	- Système de chauffage de la biomasse complexe (via des caloporteurs à base de sels fondus) - Faiblesse des rendements matières en huile - Coûts de fonctionnement estimés élevés	Démonstrateur : Démonstration industrielle à 3500 kg.h ⁻¹	21,1	1140	5,6 (50°C)	23

Selon *Bridgwater et al* [68], la production d'huile par pyrolyse flash de biomasse nécessite que les conditions opératoires suivantes soient vérifiées :

- Des vitesses de chauffe élevées (pouvant dépasser les 1000°C/s) et des transferts de chaleur rapides et efficaces (10^5 à 10^6 W.m⁻²) du milieu environnant vers la biomasse, ce qui requière généralement une biomasse solide finement divisée, obtenue à l'issue d'une étape de prétraitement (broyage),
- Une température de la phase vapeur de l'ordre de 500 °C et des temps de séjour très courts, de l'ordre de la seconde,
- Un refroidissement brutal de la phase vapeur pour condenser la bio-huile et limiter les réactions de craquage secondaire des composés constitutifs d'une partie de cette huile de pyrolyse.

Actuellement, les huiles de pyrolyse sont utilisées principalement (i) comme matière première pour la production de produits chimiques à haute valeur ajoutée tel que le levoglucosan, (ii) dans les moteurs ou les turbines pour produire de l'électricité et/ou de la chaleur par cogénération, (iii) comme carburant liquide en addition et/ou substitution aux carburants actuels. Cependant ces deux dernières possibilités sont encore difficiles à mettre en œuvre industriellement du fait des propriétés intrinsèques des huiles de pyrolyse.

Tableau 7 : Propriétés générales des huiles de pyrolyse [13, 80, 81]

Propriétés physiques	Valeurs moyennes
Teneur en eau (% pds)	15 - 35
pH	2.0 - 3.7
Composition élémentaire (% pds)	
C	54 - 58
H	5.5 - 7.0
O	35 - 40
N	0 - 0.2
PCS (J.kg ⁻¹)	16 – 21. 10 ⁶
Densité (15°C) (kg.m ⁻³)	1100 - 1300
Viscosité cinématique à 20°C (m ² .s ⁻¹)	20 - 120. 10 ⁻⁶
Tension de surface à 20°C (N.m ⁻¹)	29 – 38. 10 ⁻³
Capacité calorifique (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹)	2,6 – 3,8. 10 ³
Teneur en solide (% pds)	0,01 - 1
Résidu de distillation (% pds)	Jusqu'à 50%

En effet, comme illustré dans le Tableau 7, celles-ci sont caractérisées par :

- Des viscosités élevées, qui posent des problèmes d'acheminement de la bio-huile. Du fait de l'instabilité thermique des huiles de pyrolyses, *Chiaramonti et al* [70] conseillent de les chauffer à une température inférieure à 50°C pour faciliter leur transport tout en évitant leur décomposition,
- La présence de particules solides qui sont pénalisantes pour l'injection,
- Une teneur en eau élevée (15 à 35%), pénalisante pour son mélange avec les carburants actuels. Des études [82] ont cependant montré que l'ajout d'agent stabilisateur (surfactants polymériques) permet d'obtenir des émulsions huile-diesel ($\approx 50\%$ en masse d'huile) stables pendant plusieurs jours. En revanche, cette caractéristique est intéressante dans les procédés de pyro-gazéification, qui nécessitent l'ajout d'agent oxydant pour obtenir un gaz de synthèse. De plus, il est à noter que des phénomènes de séparation de phases peuvent avoir lieu au sein même de l'huile, celle-ci étant constituée de composés apolaires immergés dans une matrice aqueuse (cf. §II.1.2). Selon la proportion d'eau, deux phases distinctes peuvent apparaître. Ainsi *Oasmaa et al* [81] ont observé une démixtion de l'huile de pyrolyse pour des teneurs en eau supérieure à 25% en masse,
- Une forte proportion d'oxygène, comprise entre 35 et 40% en masse, conduisant à un pouvoir calorifique moitié moindre ($\approx 20 \text{ MJ.kg}^{-1}$) comparé à celui des combustibles fossiles ($\approx 40 \text{ MJ.kg}^{-1}$),
- Un pH acide (2 - 3.7), ce qui entraîne une détérioration rapide des injecteurs,
- Et enfin, une instabilité chimique. Cette dernière caractéristique constitue un point particulièrement délicat pour le stockage des huiles de pyrolyse. En effet, ces dernières vieillissent dans le temps, conduisant ainsi à une augmentation de la viscosité et de la teneur en eau du fait de réactions permanentes de polymérisation, d'estérification au sein de l'huile. Pour limiter ce vieillissement, des études [83-86] préconisent d'éliminer tout facteurs favorables à la polymérisation tels que la chaleur, la lumière (UV) et l'oxygène, ainsi que l'ajout de solvants stabilisateurs tels que le méthanol, l'acétate d'éthyle...

Le Tableau 7 propose des valeurs moyennes des propriétés des huiles de pyrolyse. Cependant, ces propriétés physico-chimiques présentent une grande variabilité en fonction du procédé de pyrolyse flash mis en œuvre, de la nature de la biomasse initiale, du temps de stockage etc....., comme cela est montrée dans l'étude réalisée par le *Cirad* sur 21 échantillons de bio-huile

[80, 87]. Ce constat est particulièrement vrai pour la viscosité et la teneur en eau, celles-ci pouvant varier respectivement de 30 à 450 mm².s⁻¹ et de 8 à 37% pds d'un échantillon à l'autre.

II.1.2. Composition chimique

D'un point de vue chimique, les huiles de pyrolyse sont des produits complexes constitués d'un grand nombre de molécules dont la proportion varie principalement en fonction du procédé de pyrolyse mis en œuvre, de la biomasse initiale et du temps de stockage. Ainsi plus de 400 composés organiques susceptibles d'intervenir dans la composition des huiles ont été recensés dans la littérature [84, 88], avec un large panel de fonctionnalités chimiques comme l'illustre la Figure 9. Quelle soit l'huile considérée, l'eau est le composé majoritaire avec une proportion massique variant entre 15 et 35%. Des résultats d'analyses issus de la littérature et obtenus par chromatographie en phase gazeuse (GC) sont présentés en ANNEXE II. Ils illustrent effectivement la diversité de composition chimique des huiles. Cependant, certaines molécules majoritaires telles que l'acide acétique (CAS : 64-19-7), le levoglucosan (498-07-7), l'acétol (116-09-6), l'hydroxyacétaldéhyde (141-46-8) semblent présentes dans l'ensemble des huiles analysées.

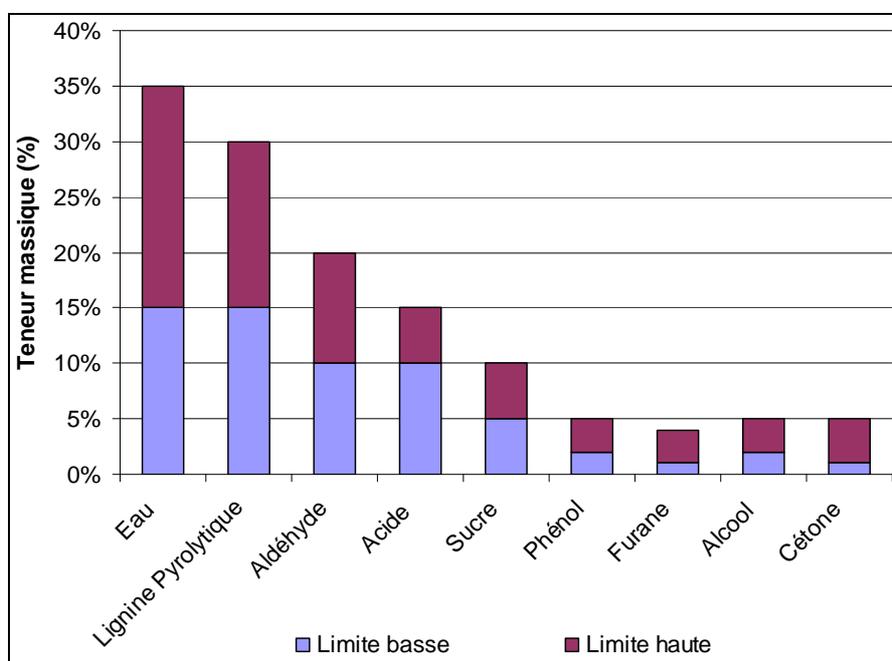


Figure 9 : Répartition générale des principales fonctions chimiques rencontrées dans l'huile de pyrolyse [64]

D'un point de vue structurel, *Garcia-Perez et al* [30] définissent l'huile de pyrolyse comme « une solution multiphasique complexe constituée de molécules de tailles et de polarités diverses, allant de molécules en C_1 - C_2 (acide formique, éthanol...) à des fragments de polymères à fort poids moléculaire ($> 400 \text{ g.mol}^{-1}$) et des particules de résidu carboné solide, immergés dans une solution aqueuse, le tout étant stabilisé par la formation de micelles et de liaisons hydrogène ».

Afin de qualifier et quantifier précisément la composition des huiles de pyrolyse, des méthodes d'extraction ont été développées spécifiquement pour séparer les constituants de ces huiles [89, 90]. La mise en œuvre de techniques de distillation classiques (P_{atm}) étant à proscrire du fait de l'instabilité thermique des huiles de pyrolyse (cf. Tableau 7), ces méthodes de séparation reposent toutes sur l'utilisation de solvants visant à obtenir des familles chimiques de polarités différentes. La Figure 10 illustre de façon schématique les différentes familles chimiques pouvant être extraites d'une huile de pyrolyse quelconque.

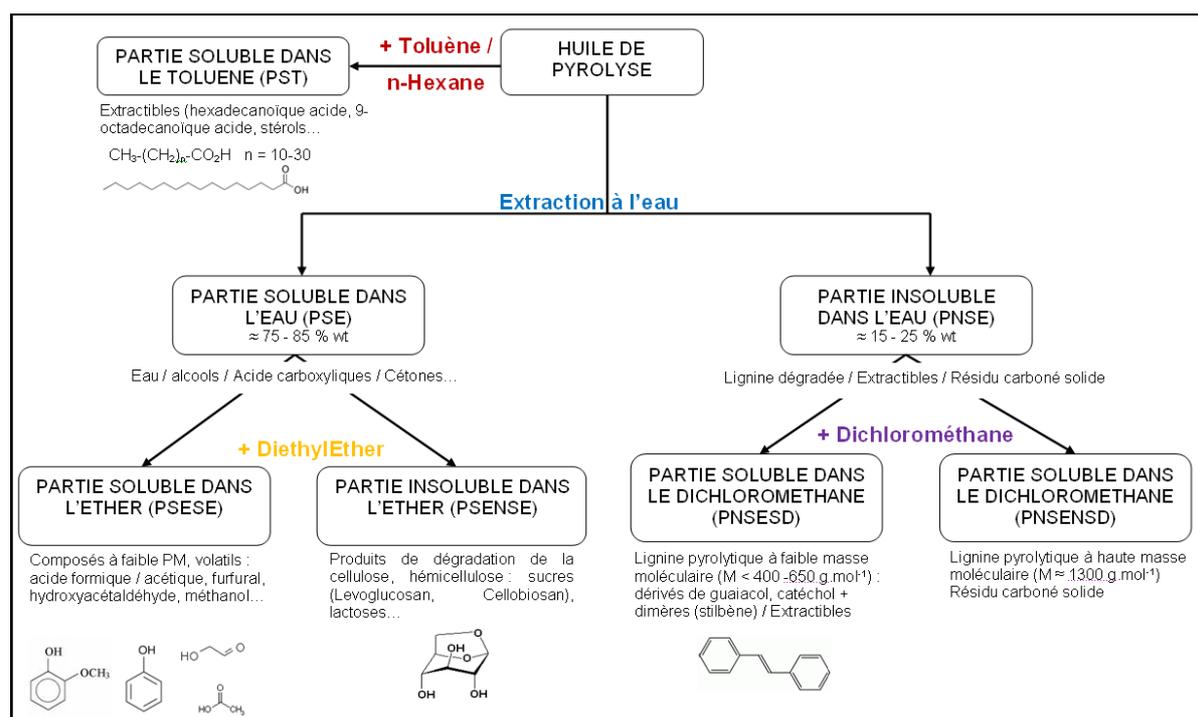


Figure 10 : Répartition d'une huile de pyrolyse en familles chimiques [89, 90]

Mohan et al [1] ont proposé une synthèse des différents protocoles répertoriés dans la littérature. D'une façon générale, cinq familles principales sont considérées, à savoir :

- Une fraction continue aqueuse, obtenue via une extraction à l'eau [90], désignée sous le terme Partie Soluble dans l'Eau (**PSE**). Elle est constituée de molécules organiques de

faibles poids moléculaires, riche en composés polaires tels que les acides carboxyliques, les cétones, les aldéhydes, les alcools, les composés hydrocarbonés (sucres), les phénols... Ces produits sont issus de la dégradation thermique des molécules de cellulose et d'hémicellulose, et de petites molécules provenant de la décomposition de la lignine (cf. ANNEXE 1: Biomasse & Pyrolyse). Au sein de ce même groupe, une distinction est réalisée entre les composés solubles dans des solvants organiques (type Diéthyl éther) qui constituent la Partie Soluble dans l'Eau Soluble dans l'Ether (**PSESE**) et ceux qui ne le sont pas (**PSENSE**). Ces derniers sont principalement les hydroxyacides et les lactones (sucres), issus de la décomposition de la cellulose,

- Une fraction discontinue, insoluble dans l'eau, souvent désignée sous le terme de ***lignine pyrolytique***, contenant des macromolécules à fort poids moléculaire, issues principalement de la dégradation thermique de la lignine. Par la suite cette famille est appelée Partie Non Soluble dans l'Eau (**PNSE**). La caractérisation de cette fraction n'étant pas réalisable par des techniques classiques de chromatographie, des études ont été réalisées pour la caractériser spécifiquement cette fraction en se basant sur différentes méthodes analytiques (RMN ¹³C, Py-FIMS...) [91-93]. *Bayerbach et al* [91] ont estimé le poids moléculaire moyen de la lignine pyrolytique entre 650 et 1300 g.mol⁻¹. Il ressort de cette étude que la lignine pyrolytique est constituée principalement de molécules à fort poids moléculaire, notamment de tri et tétramères composés d'unités hydroxyphényl*, guaiacyl* et syringil*. En se basant sur des analyses chimiques, une formule générale, de type phényléthane, en C₈H_{6,8}O_{1,02}(OH)_{1,07}(OCH₃)_{0,5} a été établie. Une extraction supplémentaire utilisant un solvant apolaire (type dichlorométhane) est généralement proposée afin de séparer les composés de « faible » masse moléculaire (M < 400-600 g.mol⁻¹) constituant la Partie Non Soluble dans l'Eau Soluble dans le Dichlorométhane (**PNSESD**) du reste de la lignine pyrolytique (**PNSNSD**),
- Une autre phase, désignée sous le terme « d'extractibles » peut également être présente. Elle est constituée principalement d'acides gras, de résines, de matières grasses [94, 95] et peut être extraite en utilisant un solvant hydrocarboné apolaire (type Toluène, Hexane). Du fait de la présence de matériaux hydrophobes, elle constitue souvent une phase séparée, située au-dessus de la bio-huile. L'apparition de cette phase est fonction, notamment du type de biomasse et peut parfois représenter jusqu'à 20 wt% du liquide pyrolytique [96].

Comme indiqué dans le Tableau 8, la proportion de ces différentes familles est très variable en fonction de la bio-huile considérée et de son âge.

Tableau 8 : Pourcentage des familles chimiques pour différents types de biomasse [83, 89]

Auteurs	PST	PSE			PNSE	
		Eau	PSESE	PSENSE	PNSESD	PNSENSD
Ecorces de bois tendre (Partie Supérieure) [89]	78,95	3,50	0,74	5,30	6,47	2,18
Ecorces de bois tendre (Partie Inférieure) [89]	1,29	14,60	7,94	33,32	12,54	12,97
Ecorces de bois dur [89]	7,76	13,00	4,78	42,07	13,70	7,16
Résidus forestiers de bois tendres [83]	3,1	23,7	23,6	33,6	8,4	7,6
Pin [83]	3,6	27,8	21,7	36,1	9,4	1,4

Cette étude bibliographique permet d'apporter de premières informations tant sur les propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse que sur leur composition chimique. Cependant, il s'avère qu'en fonction de nombreux paramètres (procédé utilisé, temps, biomasse initiale...), ces produits possèdent des caractéristiques extrêmement variables. Il semble donc nécessaire de caractériser spécifiquement l'huile qui sera utilisée dans le cadre de cette étude. De plus, face à la complexité chimique ce produit, cette étude a mis en avant la nécessité de définir une méthodologie visant à simplifier l'étude en considérant des molécules modèles.

II.2.Écoulement de plasma thermique

Dans le cadre de cette étude, un plasma thermique et plus précisément, un plasma généré par arc soufflé a été identifié comme outil de gazéification de la bio-huile. Il est à noter que d'autres types de plasmas thermiques sont référencés dans la littérature [97, 98], comme les plasmas radio fréquence pour lesquels le transfert d'énergie au gaz plasmagène se fait non pas au moyen d'un arc électrique généré entre deux électrodes mais par couplage inductif. Afin de définir et caractériser ce milieu de gazéification, une étude bibliographique est proposée dans ce qui suit.

II.2.1. Caractérisation d'un plasma thermique

II.2.1.1. Définition

L'ensemble des ouvrages de référence en physique des plasmas [97, 99-102] s'accordent à définir le terme de « plasma » comme un milieu macroscopiquement électriquement neutre, constitué d'un mélange de particules chargées (ions, électrons) et de particules neutres. Les espèces neutres et les ions sont souvent qualifiés de « particules lourdes » en comparaison aux électrons du fait de la différence de masse entre ces deux types d'espèces ($m_H/m_e = 1836$, où m_H représente la masse de l'hydrogène et m_e celle de l'électron). Compte tenu de l'énergie importante contenue dans un plasma, des particules lourdes peuvent se trouver dans un état excité. Elles se désexcitent vers un niveau d'énergie inférieur en émettant un photon, responsable de la luminosité des plasmas. Les particules chargées font du plasma un milieu conducteur électrique (conductivité électrique de l'ordre de $10^3 \Omega \cdot m^{-1}$ à 10000K, [99]). En accord avec la théorie cinétique des gaz, sa température peut être définie par rapport à l'énergie cinétique moyenne des particules (Equation II-1):

$$\frac{1}{2} m_i v_i^2 = \frac{3}{2} k_B T_i \quad \text{Equation II-1}$$

Cependant, contrairement aux gaz, le plasma est constitué d'espèces de masse très différentes : en effet, les électrons, environ 2000 fois plus légers que les molécules, ont une vitesse d'agitation et donc une énergie cinétique beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes. Aussi considère-t-on au moins deux températures pour caractériser le milieu plasma, à savoir la température des électrons T_e et celle des particules lourdes, T_{HP} . Les plasmas thermiques sont générés à la pression atmosphérique ou à son voisinage, (entre 10^4 et 10^6 Pa). Ils relèvent de la cinétique classique et de l'équation de Boltzmann. Du fait de la pression, les collisions entre particules sont très nombreuses et l'ionisation est essentiellement due à un effet thermique. Ils sont caractérisés par une densité électronique comprise entre 10^{20} et $10^{24} e^-/m^{-3}$. Dans ces plasmas, les champs électriques (sauf au voisinage des électrodes dans les arcs) et les libres parcours moyens sont trop faibles pour produire un état d'ionisation par collision inélastique directe. L'ionisation est alors essentiellement un phénomène thermique du aux collisions élastiques. La fréquence des collisions élastiques est suffisamment élevée pour qu'il y ait équipartition de l'énergie entre les deux types d'espèces et le plasma peut être caractérisé par une température unique ; elle est généralement comprise entre 6 000 et 25 000 K. Néanmoins, cette hypothèse n'est plus valide à proximité des électrodes du fait des forts

gradients thermiques et électriques existant à ces niveaux et dans les bords du jet de plasma. Les collisions entre particules lourdes et électrons ne sont alors plus suffisantes pour considérer une température unique. Cependant, ces zones où l'équilibre thermique n'est plus vérifié occupent généralement un faible volume (par exemple l'épaisseur où le déséquilibre thermique est notable au voisinage de l'anode est d'environ $\approx 60\mu\text{m}$ dans le cas d'un plasma d'argon pur, [103]) comparé au volume de l'écoulement.

II.2.1.2. Propriétés des plasmas thermiques

Le plasma thermique utilisé dans cette étude repose sur la technologie des plasmas d'arc soufflé dont le principe est présenté par la suite (cf. II.2.2.1). En sortie du générateur plasma, ce dernier est caractérisé par une température et une vitesse maximales sur l'axe du jet respectivement d'environ 14000K et 500 - 2000 m.s^{-1} , avec des gradients radiaux de température qui peuvent atteindre jusqu'à 4000K.mm^{-1} en périphérie.

Pour générer un plasma, il est nécessaire d'apporter une énergie suffisante correspondant à (i) l'énergie sensible, nécessaire au chauffage des gaz froids; (ii) l'énergie nécessaire à la dissociation des molécules dans le cas de gaz diatomiques (H_2 , $\text{O}_2\dots$); (iii) l'énergie nécessaire à l'ionisation partielle des espèces. Les énergies mises en jeu sont différentes selon la nature du gaz plasmagène considéré, comme l'illustre le Tableau 9.

Tableau 9 : Energies de dissociation et d'ionisation de quelques molécules [104]

	Ar	H_2	N_2	O_2	CO
Energie de dissociation (eV)		4,4	9,7	5,1	9,6
Energie d'ionisation (eV)	15,7	15,6	15,5	12,5	14,1

Du fait des réactions de dissociation et d'ionisation, les propriétés thermodynamiques (enthalpie, capacité thermique) et les propriétés de transport (conductivité thermique, viscosité...) des gaz plasmagènes présentent des variations importantes en fonction de la température. L'ouvrage de *Pfender et al* [99] recense ces propriétés pour les gaz usuellement utilisés dans des torches à arc soufflé. Les Figure 11, 12 et 13 présentent l'évolution avec la température de la capacité thermique, de la conductivité thermique et de la viscosité de différents gaz plasmagènes entre 300 et 20000 K. A titre illustratif, pour l'hydrogène, la dissociation et la première ionisation se produisent respectivement aux alentours de 3800K et 15500K. Elles engendrent des variations considérables des propriétés thermodynamiques et de transport du plasma comme on l'observe sur les figures 11 à 13.

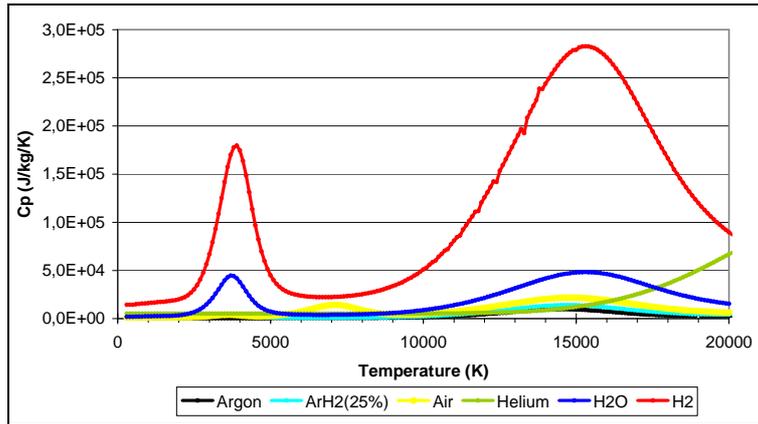


Figure 11 : Variation de la capacité thermique massique avec la température pour différents gaz à la pression atmosphérique

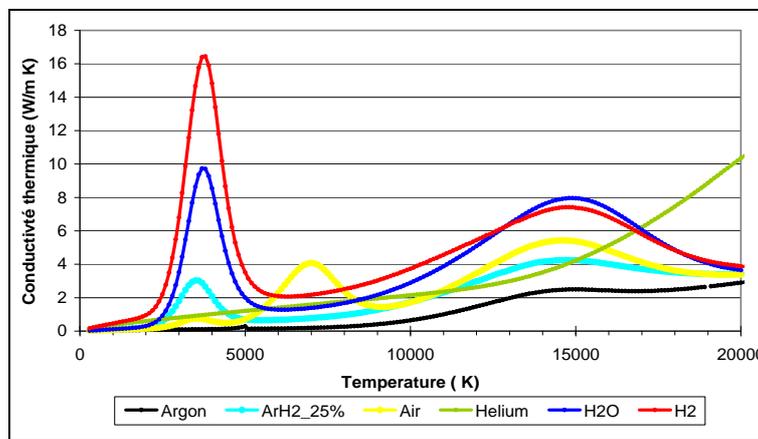


Figure 12 : Variation de la conductivité thermique avec la température pour différents gaz à la pression atmosphérique

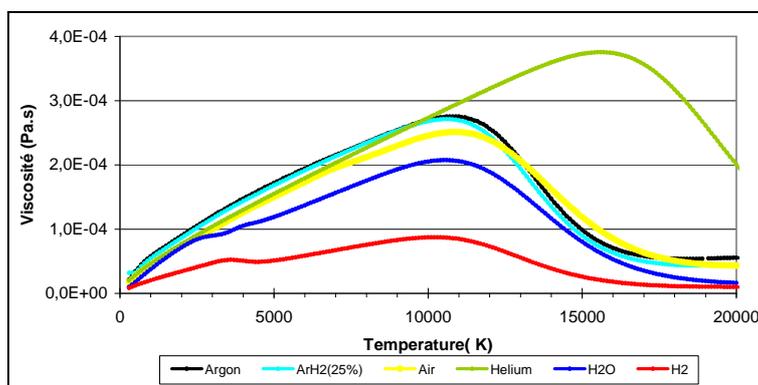


Figure 13 : Variation de la viscosité dynamique avec la température pour différents gaz à la pression atmosphérique

II.2.2. Description phénoménologique d'un plasma d'arc soufflé

II.2.2.1. Génération d'un plasma thermique dans une torche plasma à arc soufflé

Dans le cas des torches à plasma d'arc soufflé conventionnelles, un arc électrique est initié dans le gaz plasmagène qui s'écoule entre deux électrodes concentriques grâce à une décharge haute fréquence. L'énergie électrique pour entretenir le plasma est ensuite fournie via un générateur de courant et convertie en énergie thermique par effet Joule grâce à la résistance électrique de l'écoulement gazeux. Cette conversion conduit à une élévation de température au sein des gaz plasmagènes injectés en amont, à l'augmentation de la vitesse du fait d'une diminution de la densité du milieu, à la dissociation et ionisation des molécules de gaz et ainsi au maintien de la colonne d'arc, définie comme la zone de température supérieure à 8000 K pour laquelle la conductivité électrique est suffisamment élevée ($\approx 10^3 \text{ S.m}^{-1}$) pour assurer la continuité du courant entre les électrodes. Un schéma de principe d'une torche à arc soufflé à cathode chaude utilisé dans cette étude est présenté sur la Figure 14.

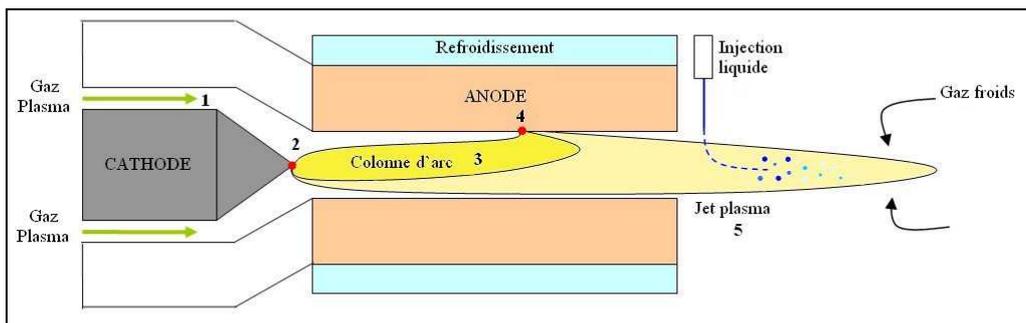


Figure 14 : Schéma de principe d'une torche plasma à arc soufflé

Comme l'illustre la Figure 14, la génération du plasma dans une torche à arc soufflé peut être caractérisée par plusieurs étapes décrites ci-après.

1. Tout d'abord, les gaz froids sont introduits en amont de la tuyère. Les gaz plasmagènes utilisés dans ce type de torche sont principalement l'argon, l'hélium, l'hydrogène, l'azote ainsi que leur mélange. Les gaz plasmagènes peuvent être injectés selon différentes modes à savoir, axialement, radialement ou en vortex. Cette dernière configuration est en général privilégiée car elle participe au gainage et à la stabilisation de la colonne d'arc dans la tuyère, qui dépend essentiellement de l'épaisseur de la couche limite froide qui se développe le long de l'anode-tuyère. Les torches à arc soufflé de faible puissance ($< 200 \text{ kW}$), utilisées dans le cadre de cette

étude, ne permettent généralement pas l'utilisation de gaz oxydants, chlorés et fluorés car elles utilisent une cathode dite « chaude », dont les caractéristiques sont décrites dans le point 2,

2. L'émission des électrons est en général, réalisée en pointe de la cathode chaude sur une surface de petites dimensions d'environ 1 mm^2 , appelée spot cathodique. Dans le cas des cathodes chaudes, l'émission des électrons est régie principalement par le mécanisme de thermo-émission. Ces cathodes sont constituées par des matériaux réfractaires à haut point de fusion (Tungstène ($T_{\text{fusion}}=3420\text{K}$), Graphite ($T_{\text{fusion}}=3652\text{K}$)...), enrichis avec un élément dopant visant à abaisser le potentiel d'extraction des électrons pour faciliter leur arrachement. A titre illustratif, l'ajout de 2% massique de thorium dans une cathode en tungstène permet d'abaisser le potentiel d'extraction de 4,5 à 2,5eV. La température de fonctionnement de la cathode est suffisamment élevée ($\approx 3500\text{K}$) pour assurer la densité de courant nécessaire à l'émission des électrons (de l'ordre de 10^3 à 10^4 A.cm^{-2}).
3. La cathode, sous l'effet du bombardement ionique, s'échauffe thermiquement et les électrons périphériques acquièrent une énergie suffisante pour s'extraire de la couche de valence et ainsi être libérés dans la zone d'espace de charge où ils sont accélérés par le champ électrique.
4. La colonne d'arc se développe à l'intérieur du canal de tuyère grâce au transfert d'énergie des électrons aux particules lourdes par collisions élastiques, par conduction thermique et par rayonnement. La colonne d'arc est délimitée par une enveloppe isotherme ($\approx 8000\text{K}$) dans laquelle la conductivité électrique est assez élevée pour assurer le passage du courant. Les dimensions de cette enveloppe sont fonction des paramètres de fonctionnement de la torche et en particulier du type de gaz plasmagène utilisé,
5. L'anode est l'élément de fermeture du circuit électrique et joue le rôle de collecteur d'électrons. La colonne d'arc doit traverser la couche de gaz froid pour s'accrocher sur l'anode. Dans ces conditions, l'arc est soumis à un ensemble de forces dont la résultante régit le déplacement du pied d'arc et sa stabilisation, à savoir : la force hydrodynamique de trainée liée à l'écoulement gazeux froid dans la couche limite

anodique qui a tendance à pousser l'arc dans le sens de l'écoulement vers la partie aval de la tuyère et les forces électromagnétiques de Lorentz ($\vec{j} \wedge \vec{B}$), dont la direction dépend de la courbure de la colonne d'accrochage de l'arc. Ces deux forces génèrent des variations périodiques de la position de l'arc au niveau de l'anode. Des travaux [105, 106] dédiés aux mécanismes d'accrochage de la colonne d'arc au niveau de la surface anodique ont montré que, selon l'épaisseur de la couche de gaz froid qui sépare la colonne d'arc de l'anode et qui dépend essentiellement de la nature des gaz plasmagènes, de leur mode d'injection et du courant d'arc, trois principaux modes de fonctionnement peuvent être identifiés, à savoir :

- un mode stable (« steady mode ») pour lequel le pied d'arc reste positionné à un endroit donné de l'anode. La tension d'arc reste donc constante dans le temps. Ce mode de fonctionnement est particulièrement destructeur pour la tuyère, puisqu'il favorise l'érosion de l'anode,
- un mode oscillant (« takeover mode »), observé essentiellement pour des gaz monoatomique (Ar/He) pour lequel les fluctuations de la tension d'arc sont quasi-sinusoidales,
- un mode fluctuant (« restrike mode ») dit de « claquage-réamorçage », observé essentiellement avec des gaz diatomiques (H_2 , N_2). Dans ce cas la tension d'arc présente des variations caractéristiques en dents de scie qui correspondent à l'allongement de l'arc et au déplacement du pied d'arc vers l'aval, puis à son extinction et à son réaccrochage plus en amont sur la paroi de l'anode (court-circuit). Les fluctuations de la longueur de l'arc se traduisent par des variations de la tension d'arc et donc de la puissance thermique fournie à l'écoulement. Il en résulte des variations temporelles et spatiales de température et de vitesse du jet de plasma éjecté de la tuyère.

Pour assurer le maintien du fonctionnement de la torche, l'anode doit dissiper une grande partie de la puissance fournie à l'arc. Elle est généralement constituée de cuivre du fait de sa conductivité thermique élevée ($400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) et refroidie par une circulation externe d'eau sous pression. Cependant, étant donnée les flux thermiques au niveau de la surface anodique ($\approx 10^9$ à 10^{11} W/m^2), la tenue thermique de l'anode est

aussi en partie assurée par le déplacement permanent du pied d'arc sur la surface anodique.

6. En sortie de tuyère, la zone (5) correspond au plasma en extinction. La rencontre du milieu plasma peu dense ($\rho \approx 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$) et instationnaire, caractérisé par des vitesses et des températures élevées, avec un environnement gazeux stagnant dense à température ambiante génère des instabilités hydrodynamiques conduisant à un engouffrement massif de gaz froid dans l'écoulement plasma [107]. Dans la plupart des procédés utilisant des torches plasmas à arc soufflé, l'injection de la matière à traiter est réalisée de façon transverse à l'écoulement puisqu'il est difficile d'injecter axialement au travers d'une cathode creuse par exemple.

II.2.2.2. Paramètres de fonctionnement d'une torche à arc soufflé

Le fonctionnement d'une torche plasma à arc soufflé peut être décrit par un ensemble de paramètres entrée / sortie comme illustré sur la Figure 15. Le fonctionnement de la torche est imposé par les paramètres d'entrée du système : paramètres de conception, intrinsèques à la torche utilisée (géométrie de torche, mode d'injection des gaz, matériau...) et paramètres de fonctionnement définis par l'utilisateur (nature et débit des gaz plasmagènes, intensité du courant d'arc...).

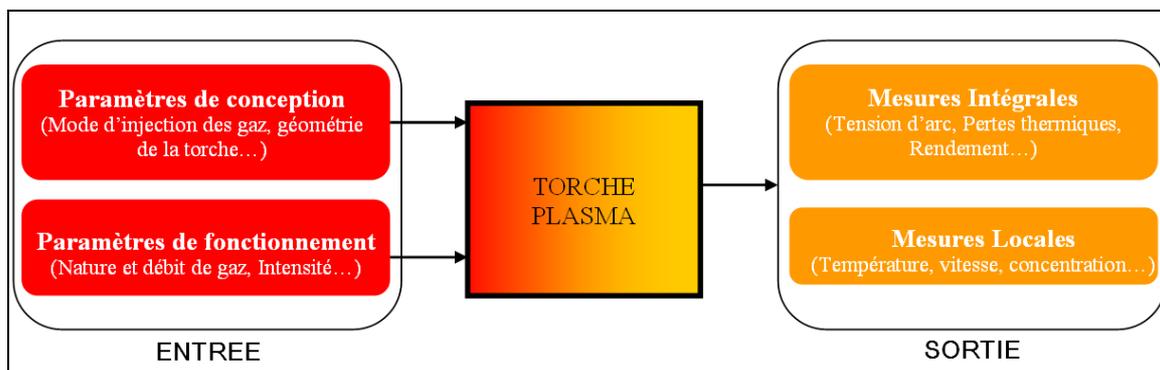


Figure 15 : Représentation systémique d'une torche à plasma

En sortie, le fonctionnement de la torche peut être caractérisé au moyen de grandeurs accessibles par des mesures expérimentales. On distingue généralement les mesures intégrales et les mesures locales. Ces dernières reposent sur la mise en œuvre de techniques de mesure complexes (spectrométrie d'émission, sonde enthalpique...) visant à caractériser l'écoulement

de façon quantitative en terme de champs de température, d'enthalpie, de vitesse et de composition. Ces mesures font généralement l'objet d'études dédiées car elles sont difficiles à mettre en œuvre et à analyser [108, 109]. Cependant, elles apportent des éléments de compréhension des caractéristiques de l'écoulement plasma et servent également à la validation des modèles numériques de l'arc électrique.

Il est également possible de caractériser l'écoulement plasma de façon globale aux moyens de paramètres macroscopiques, facilement accessibles à partir de mesures expérimentales effectuées directement au niveau de la torche plasma. Ces derniers sont les suivants :

- La tension d'arc mesurée aux bornes de la torche. Pour un arc de longueur l donnée, elle est définie par la relation suivante:

$$U(t) = U_C + U_A + U_c(x) + U_t(t) \quad \text{Equation II-2}$$

Où U_C et U_A correspondent respectivement aux chutes de potentiel cathodique et anodique, $U_c(x)$ est la tension au niveau de la colonne d'arc, fonction de l'abscisse x du point d'accrochage du pied d'arc sur la surface anodique et définie comme $\int_0^l E(x) dx$ où E

représente le champ électrique dans la colonne à la distance x de la pointe de cathode,

Le terme $U_t(t)$, fonction du temps [106], permet de tenir compte du déplacement du pied d'arc et du réamorçage de l'arc.

La tension d'arc est influencée principalement par la nature des gaz plasmagènes [106] et dans une moindre mesure par leur débit, le diamètre de la tuyère et l'intensité du courant d'arc [99].

- Les pertes thermiques, évacuées au niveau des électrodes. Elles sont calculées à partir d'un bilan thermique réalisé sur l'eau de refroidissement de la torche, conformément à l'Equation II-3:

$$P_{th} = \dot{q}_{eau} \times C_{p,eau} \times \Delta T \quad \text{Equation II-3}$$

Elles présentent généralement des variations linéaires en fonction de l'intensité.

- Le rendement thermique de la torche. Il correspond au pourcentage de la puissance électrique dissipée dans les gaz plasmagènes sous forme d'enthalpie comme indiqué dans l'Equation II-4:

$$\eta_{th} = \frac{P_{TOT} - P_{th}}{P_{TOT}} \quad \text{Equation II-4}$$

Dans le cas des torches à arc soufflé à cathode chaude, les rendements thermiques sont généralement de l'ordre de 50 -70 %.

- L'enthalpie spécifique du plasma \bar{h}_p (J/kg). Elle est donnée par la relation suivante :

$$\bar{h} = \frac{P_{elec} - P_{th}}{\dot{q}_{plasma}} = \frac{\eta_{th} \times UI}{\dot{q}_{plasma}} \quad \text{Equation II-5}$$

Où \dot{q}_{plasma} (kg/s) est le débit massique du gaz plasmagène. Cette grandeur permet, pour des conditions opératoires données, d'évaluer globalement la quantité d'énergie moyenne disponible par unité de masse de gaz plasmagènes. Comme illustré sur la Figure 16, l'enthalpie, à pression constante, est une fonction de la température et de la nature du gaz plasmagène. Il est à noter que lorsque les phénomènes de dissociation et d'ionisation des molécules de gaz se produisent, une augmentation de l'énergie fournie au gaz ne se traduit pas par une augmentation quasi-linéaire de la température du milieu, une partie de cette enthalpie étant dissipée non pas sous forme de chaleur sensible mais d'enthalpie de dissociation ou d'ionisation (cf. H₂).

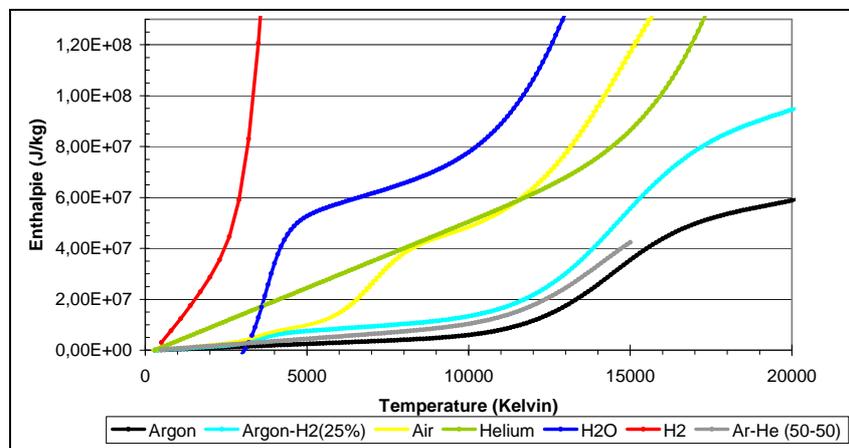


Figure 16 : Variation de l'enthalpie en fonction de la température pour différents gaz à la pression atmosphérique

Il est alors possible, connaissant l'enthalpie spécifique du plasma à partir des conditions opératoires, de définir une température enthalpique moyenne représentative d'un pseudo écoulement plasma à température uniforme en sortie de torche.

Il est important de noter dès à présent que contrairement à des procédés plus classiques, il n'est pas possible de modifier un seul paramètre de la torche sans en modifier les autres. En effet, il existe une forte interdépendance des paramètres de fonctionnement, caractéristique particulièrement délicate pour la mise en œuvre d'une grille d'essais expérimentaux.

II.2.3. Modèles numériques d'arc électriques existant

Plusieurs solutions de complexité différente sont proposées dans la littérature [101, 110] pour modéliser l'arc électrique généré à l'intérieur du corps de torche et maintenu par conversion de l'énergie électrique en énergie thermique dans le gaz plasmagène. La complexité de ces modèles est liée au nombre de dimensions spatiales considérées, à la prise en compte ou non de l'instationnarité, de la turbulence, de l'électromagnétisme, des effets de non compressibilité et de non-équilibre thermique et chimique. Quel que soit le modèle considéré, la modélisation de l'écoulement plasma passe par la résolution des équations utilisées classiquement dans les problèmes de la mécanique des fluides, à savoir les équations de continuité, de Navier-Stokes (cf. §III.2), de conservation de l'énergie et éventuellement des espèces. En général des termes sources spécifiques sont pris en compte dans l'équation de la quantité de mouvement et de l'énergie. Dans la plupart des modèles d'arc électrique, les hypothèses suivantes sont considérées :

- Le plasma est un milieu fluide continu,
- L'écoulement plasma est quasi-incompressible,
- L'équilibre thermodynamique local (ETL) est vérifié. Un milieu gazeux à haute température qui contient des particules neutres (atomes, molécules), des ions et des électrons, est dit en équilibre thermodynamique si tous les processus élémentaires (ionisation, recombinaison, excitation, désexcitation, émission, absorption...) qui interviennent entre les particules élémentaires sont contrebalancés par les processus inverses et qu'un état d'équilibre est atteint par la température. De plus, la distribution de vitesse des différentes particules obéit à la loi de Maxwell ; la densité de population des atomes excités est régie par la loi de Boltzmann ; les densités des atomes neutres, des ions et des électrons sont déterminées par la loi de Saha et le rayonnement par la loi de Planck. Cette notion d'équilibre thermodynamique implique l'absence de gradient de température

et de gradient de concentration de particules ainsi que la réabsorption complète du rayonnement (hypothèse du corps noir).

Or, ces conditions ne sont pas réalisées dans les plasmas de laboratoire, caractérisés par des gradients de température et de concentration importants entre l'axe de l'écoulement et la périphérie du dard plasma. De plus, le libre parcours moyen des photons est très grand devant les dimensions du plasma, c'est à dire que les photons émis ne sont pas réabsorbés ou très peu.

Une approche consiste à diviser le plasma en plusieurs régions au sein desquelles un équilibre thermodynamique est atteint: c'est le concept d'équilibre thermodynamique local (ETL). Il postule que le plasma est optiquement mince*, c'est-à-dire que le rayonnement émis s'échappe du plasma sans être réabsorbé et que ce sont les processus collisionnels (et non les processus radiatifs) entre les particules qui gouvernent les transitions et les réactions au sein du plasma. Par exemple, les désexcitations collisionnelles devront être le processus dominant, les désexcitations spontanées n'étant qu'une perturbation négligeable. De plus, le concept d'ETL nécessite que les gradients locaux des propriétés du plasma soient suffisamment petits pour que les phénomènes diffusionnels aient le temps de s'équilibrer.

Différents critères ont été proposés pour l'existence de l'ETL [111, 112]. La plupart supposent que la température et la densité électronique soient suffisamment élevées pour que les collisions assurent l'équipartition de l'énergie. Cette hypothèse est généralement valide pour le cœur de l'écoulement des plasmas thermiques (hors des zones cathodiques et anodiques),

Vacquié [101] a proposé une classification des modèles d'arc électrique de la littérature, basée sur le nombre de dimensions spatiales utilisées. Actuellement, les modèles les plus complexes sont des modèles 3D instationnaires [113-115], qui décrivent le déplacement du pied d'arc à l'intérieur de la tuyère en prenant en compte les phénomènes de claquage-réamorçage de l'arc. Ils reposent sur la résolution simultanée des équations de Navier-Stokes couplées à celles de Maxwell. Une fois validés, ces modèles 3D permettent une analyse physique de l'influence des paramètres opératoires sur le comportement de l'arc qui est difficilement caractérisables par des moyens expérimentaux en dehors de la mesure de la tension d'arc.

Les modèles hydrodynamiques permettant de tenir compte des déséquilibres au niveau des couches anodiques et cathodiques pour une torche plasma à arc soufflé sont en cours de développement [110]. Ils visent à s'affranchir des conditions de claquage et réamorçage de l'arc de façon relativement empirique ou artificielle (utilisation d'une couche de gaz froid de conductivité électrique artificiellement élevée, par exemple) qui sont utilisés par les modèles à l'équilibre pour modéliser les modes de claquage-réamorçage de l'arc.

En général, ces phénomènes font l'objet de modèles spécifiques, unidimensionnelles, considérant deux températures puisque l'hypothèse généralement admise d'équilibre thermique n'est plus vérifiée dans les couches anodiques et cathodiques [103].

Cependant les modèles 3D instationnaires, généralement coûteux en temps de calculs sont difficiles à mettre en œuvre dans le cadre d'une modélisation d'un procédé plasma dans son ensemble. Aussi, actuellement, des modèles simplifiés d'arc électrique sont généralement préférés ; ils permettent d'obtenir les données d'entrée nécessaires à la modélisation de l'écoulement plasma en aval de la sortie de tuyère i.e. les profils de vitesse et de température de l'écoulement. Ces modèles reposent soit sur l'établissement des profils de vitesse et de température en sortie de tuyère à partir de données expérimentales locales ou intégrales, soit sur une représentation 0D de l'arc électrique dans le canal de tuyère. Ces deux méthodes sont présentées plus en détail dans les paragraphes suivants.

II.2.3.1. Modèle simplifié d'arc électrique par ajout d'un terme source dans l'équation de conservation de l'énergie

Ce modèle considère l'apport d'énergie électrique dans le gaz plasmagène dans une zone spécifique du canal de la tuyère. Dans cette zone, une puissance thermique volumique est uniformément répartie et permet de rendre compte de l'effet de cet apport de chaleur sur l'écoulement gazeux. Aucun phénomène local au niveau de l'arc n'est modélisé. Par la suite, ce type de modèle sera désigné par l'abréviation **PV** pour **P**uissance **V**olumique.

Numériquement, cet apport de puissance est modélisé par l'ajout d'un terme source dans l'équation de l'énergie. *Dilawari et al* [116, 117] ont utilisé une telle approche dans le cas d'un écoulement plasma d'argon. Le terme source ϕ ajouté dans l'équation de l'énergie correspond à la puissance volumique réellement apportée aux gaz plasmagènes :

$$\varphi = \frac{P_{th}}{V_{chauffage}} = \frac{P_{TOT} - P_A}{\pi(R_{torche}^2 \times l)_{chauffage}}, \text{ où } P_{TOT} = U \cdot I \text{ correspond à la puissance électrique et } P_A$$

correspond à la puissance dissipée au niveau de l'anode et calculée à partir d'un bilan thermique, R_{torche} et l correspondent aux dimensions de la zone de chauffage supposée cylindrique et représentent respectivement son rayon et sa longueur.

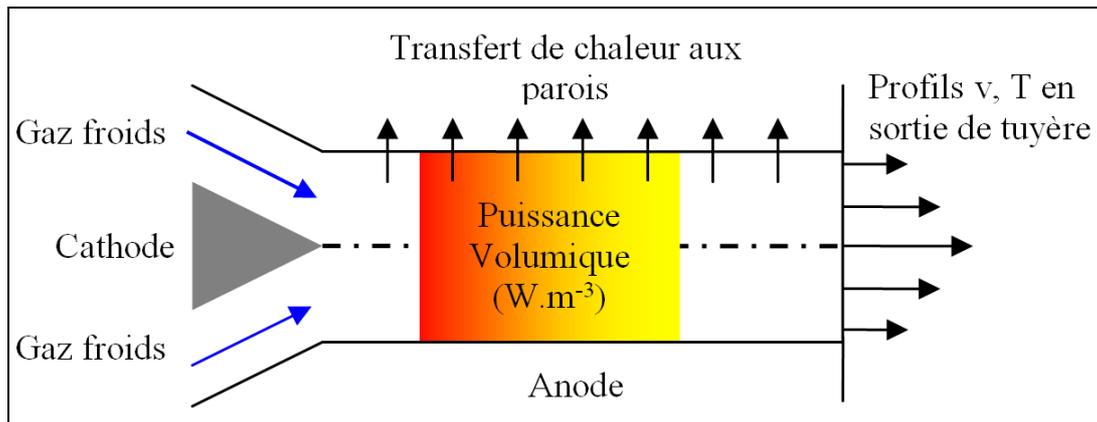


Figure 17 : Schéma de principe du modèle simplifié d'arc électrique avec ajout de puissance D'autres études [116, 118, 119] ont également mis en œuvre cette méthode en implémentant un terme source qui considère que la puissance électrique totale P_{TOT} est dissipée dans le

volume de chauffage : $\varphi = \frac{P_{TOT}}{\pi(R_{torche}^2 \times l)_{chauffage}}$. Dans cette version du modèle PV, les

dimensions de la zone de chauffage sont alors ajustées de telle sorte que les pertes thermiques aux électrodes permettent de prédire un rendement thermique de la torche proche de celui déterminé expérimentalement. Certaines études considèrent également l'influence du rayonnement des zones chaudes par l'introduction d'un autre terme puits dans l'équation de l'énergie [120].

Dans la grande majorité des études, la géométrie de la zone de chauffage est de type cylindrique. Récemment, *Meillot et al* [120] ont proposé également une zone de chauffage constituée d'une partie conique partant de la pointe de cathode et d'une partie cylindrique dans le canal de tuyère de telle sorte que la puissance volumique soit constante sur une

tranche de longueur dx : $\frac{P_{TOT}}{\pi(r(x))^2 \times l)_{chauffage}}$. Enfin des modèles PV en régime instationnaire,

basés sur les fluctuations de tension expérimentales ont également été développés pour des

mélanges Ar-H₂ afin de prendre en compte l'influence des fluctuations de l'arc [120, 121] sur l'écoulement en sortie de torche.

Les études réalisées avec différents types de gaz plasmagènes (Ar ou mélange Ar-H₂) ont montré un bon accord entre les profils de vitesse et de température obtenus par le modèle et par l'expérimentation et cela malgré la simplicité de ce type de modèle macroscopique. Pour différents modèles de turbulence (k-ε bas Reynolds ou RNG k-ε, cf. §II.2.4), *Mariaux et al* [121] ont observé des écarts relatifs sur les profils de vitesse et de température numériques et expérimentaux, en sortie de tuyère, inférieurs à 15%.

II.2.3.2. Profils de vitesse & température (PVT)

Une autre solution proposée dans la littérature est d'utiliser des profils de vitesse et de température obtenus soit à partir de mesures expérimentales locales soit en supposant qu'ils

s'expriment sous la forme généralement admise [122-126]: $\frac{\phi(r) - \phi_A}{\phi_{\max} - \phi_A} = \left(1 - \left(\frac{r}{R_{\text{torche}}}\right)^n\right)$, avec

$\phi(r)$ = vitesse ou température en r (distance radiale depuis l'axe de la torche), ϕ_{\max} et ϕ_A respectivement, valeur sur l'axe et au niveau de la paroi de l'anode en sortie de torche. Les grandeurs ϕ_{\max} et n_ϕ peuvent être déterminées par résolution des bilans enthalpique et massique au niveau de la sortie de tuyère [127, 128] :

$$\dot{q} = \int_S \rho(T).v(r).dS \quad \text{Equation II-6}$$

$$P_{\text{eff}} = \int_S \rho(T).v(r). \left(h(r) + \frac{v(r)^2}{2} - h_{298K} \right) .dS \quad \text{Equation II-7}$$

La masse volumique et l'enthalpie du gaz plasmagène en fonction de la température sont déterminées à partir des données issues des calculs thermodynamiques (cf. II.2.2.2) sous la forme de polynômes. Par la suite, ce type de modèle sera désigné par l'abréviation **PVT** pour **Profils de Vitesse et Température**.

Une synthèse bibliographique des données de la littérature portant sur les deux modèles simplifiés présentés précédemment est proposée dans le Tableau 10. Dans le cas du modèle «PVT», on observe une grande disparité en ce qui concerne les valeurs des exposants des profils de vitesse et de température : n_v , n_T . En revanche, pour des conditions de plasma

similaires, la vitesse et la température sur l'axe en sortie de torche sont très similaires d'une étude à l'autre. Ainsi dans le cas d'un plasma d'argon pur ($Q_{\text{plasma}} \approx 35 \text{ Nl.min}^{-1}$, $d_{\text{torche}} \approx 8 \text{ mm}$), Chang [129], Williamson [122] et Shan [130], ont obtenu des vitesses et des températures en sortie de torche présentant un écart relatif inférieur respectivement à 0,6 et 6,2%. De plus, il ressort de cette étude comparative que les conditions opératoires plasma mises en jeu ont peu d'influence sur la température maximale de l'écoulement qui est toujours comprise entre 12000K et 13500K (cf. §II.2.2.2). En revanche sa vitesse est beaucoup plus sensible à ces conditions et, en particulier, au débit et au type de gaz plasmagène, à la puissance effective et au diamètre de tuyère. Ainsi, pour un plasma d'argon dans une torche donnée, *Chang et al* [129] ont constaté que la vitesse maximale varie de 336 à 1096 m.s^{-1} lorsque l'enthalpie spécifique du plasma, tenant compte de l'effet global de la puissance effective et du débit de gaz, est multiplié par un facteur 1,8.

Tableau 10 : Synthèse bibliographique des données issues de la littérature sur les modèles simplifiés

Auteurs	Caractéristiques plasma					Paramètres du modèle				
	Gaz	Q _{gaz} (Nl.min ⁻¹)	d _{torche} (mm)	P _{TOT} (kW)	P _{eff} (kW)	Modèle PV		R _{chauffage} (mm)	Modèles de turbulence	
Géométrie de la zone de chauffage						l _{chauffage} (mm)				
[116] Westhoff	Ar	9,8	12,7	4,8	3,1	Cylindrique	6,1	2,95	Laminaire	
[131] Bauchire	Ar	9,8	12,7			Cylindrique	12,25	6,35	Laminaire + Turbulence (Modèle de Prandtl + k-ε standard)	
[121] Mariaux	Ar -H ₂ (75-25%)	60	7	39	21,5	Cylindrique	6,1	3,5	k-ε standard « low Reynolds » + RNG	
[132] Meillot	Ar -H ₂ (75-25%)	60	7	39	21,5	Cylindrique	12	3,5	k-ε standard	
[120] Meillot	Ar -H ₂ (75-25%)	60	6	32,5	16,3	Conique / Cylindrique	24,5 (10+14,5)	= f(x)	k-ε standard	
Modèle P_VT										
Auteurs	Gaz	Q _{gaz} (Nl.min ⁻¹)	d _{torche} (mm)	P _{TOT} (kW)	P _{eff} (kW)	v _{max} (m.s ⁻¹)	T _{max} (K)	n		Modèles de turbulence
								n _v	n _T	
[133] Dussoubs	Ar -H ₂ (75-25%)	60	7	39	21,5	1700	13000	2	4,5	k-ε standard « low Reynolds »
[126] Huang	Ar -H ₂ (85-15%)	38	8,5	9,5	4	521	13430	3	2	Modèle à 2 fluides (Spalding)
[128] Xiong	Ar -H ₂ (85-15%)	47	8	30,5	19,8	2560	12988	1,2	6	k-ε standard
[125] Ahmed	Ar -H ₂ (80-20%)	54,5	8	14,4		600 ^{**}	12000 ^{**}	0 [*]	0 [*]	k-ε RNG
[131] Bauchire	Ar	9,8	12,7			124	12062	2,1 < n < 2,2		Cf. modèle PV
[123] Li			8			500	13000	4	4	k-ε standard
[134] Chen		5,8	8			500	13000	2	2	k-ε
[129] Chang		23,6	8	10,8	4,4	336	13506	5	3	k-ε standard
		47,2		16,2	8,4	657	13271	5	3	
		35,4		23,3	12,1	1096	12658	2	9	
[127] Ramshaw		13,8	6,35		3	135,8	12000 ^{**}	2	**	
[122] Williamson		35,4	8	13,9	9,7	1092	12913	1,4	2,3	
[130] Shan		33,6	7,8	19,6	7,8	1090	13490	2,6	7,8	k-ε RNG

*Profils plats / **Mesure expérimentale

II.2.4. Modèles de turbulence utilisés en milieu plasma

Avant toute chose, il convient de définir le terme de turbulence. Chassaing [135] en propose la définition suivante « *La turbulence est un mode naturel d'écoulement d'un fluide visqueux où des mécanismes internes d'échanges d'énergie assurent en son sein, la création et le maintien de toute une hiérarchie de mouvements chaotiques répartis continument sur une large gamme d'échelles macroscopiques* ». Dans un plasma généré par une torche à plasma d'arc, l'écoulement reste laminaire à l'intérieur de la tuyère et dans le cœur du jet en sortie de torche et cela malgré la vitesse d'écoulement élevée ($\approx 1000 - 2000 \text{ m.s}^{-1}$). En effet, la viscosité élevée ($\mu \approx 2.10^{-4} \text{ Pa.s}$) ainsi que la faible densité ($\rho \approx 10^{-2} \text{ kg.m}^{-3}$) du gaz plasmagène tendent à atténuer les phénomènes de turbulence. En revanche, la rencontre du milieu plasma en extinction avec une atmosphère froide et au repos, génère des zones de turbulence où l'écoulement est caractérisé par des nombres de Reynolds élevés. Il n'est alors plus possible de négliger l'influence de la turbulence sur l'écoulement. De plus, des fluctuations peuvent être engendrées par d'autres phénomènes tels que les mouvements du pied d'arc, les forces électromagnétiques... Cependant, par la suite, nous ne nous intéresserons uniquement qu'aux modèles classiques de turbulence de la littérature bien que ces phénomènes puissent remettre en question leur utilisation directe.

Les modèles de turbulence permettent de décrire les phénomènes diffusifs de masse, de quantité de mouvement et d'énergie liés à la turbulence, en introduisant des termes supplémentaires dans les équations de Navier Stockes (NS). La démarche la plus simple et la plus utilisée pour résoudre le problème ainsi défini, repose sur la décomposition des variables instantanées ϕ (pression, vitesse, température...) en une variable moyennée stationnaire $\bar{\phi}$ (modèles statistiques de type RANS : **R**eynolds **A**veraging **N**avier **S**tokes) et d'une variable fluctuante ϕ' sous la forme : $\phi = \bar{\phi} + \phi'$. La substitution de cette nouvelle variable dans les équations de NS fait apparaître des termes supplémentaires, appelés tenseur de Reynolds, $R_{ij} = -\overline{\rho u_i u_j}$, permettant de rendre compte de l'effet des fluctuations sur l'écoulement moyen comme indiqué par les Equation II-8 à II-10). Ils peuvent être interprétés comme une dissipation visqueuse supplémentaire liée aux chocs entre particules fluides du fait de leurs fluctuations de vitesse et participent à la diffusion de la quantité de mouvement dans

l'écoulement. Ce type de modèle nécessite alors de nouvelles équations pour fermer le système.

$$\frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho v_i}) = 0 \quad \text{Equation II-8}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{\rho v_i}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho v_j v_i}) = -\frac{\partial \overline{P}}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \overline{\tau_{ij}} + \overline{S_i} - \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho v_i v_j'}) \quad \text{Equation II-9}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\overline{\rho C_p T}) + \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho C_p v_j T}) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\lambda \frac{\partial \overline{T}}{\partial x_j} \right) + \overline{S_T} - \frac{\partial}{\partial x_j} (\overline{\rho C_p v_j' T'}) \quad \text{Equation II-10}$$

Deux grandes classes de modèles basés sur la théorie RANS sont généralement distinguées, à savoir :

- Les modèles à viscosité turbulente dits de 1^{er} ordre qui consistent à modéliser le tenseur de Reynolds via l'introduction d'une variable désignée sous le terme de viscosité turbulente μ_t . Par similitude avec la loi de comportement d'un fluide visqueux reliant le tenseur des contraintes visqueuses au champ de vitesse, l'hypothèse de Boussinesq permet de relier le tenseur de Reynolds R_{ij} au champ moyen de vitesse par l'expression suivante :

$$R_{ij} = -\overline{\rho v_i v_j'} = \mu_t \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial v_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \quad \text{Equation II-11}$$

La classification de ces modèles repose sur le nombre d'équations supplémentaires nécessaires pour fermer le système. Typiquement, les modèles de longueur de mélange, les modèles k- ϵ et k- ω font partie de cette catégorie,

- Les modèles de 2nd ordre pour lesquels les tensions de Reynolds R_{ij} sont calculées directement par résolution d'une équation de transport pour chacune des composantes du tenseur de contraintes turbulentes (6 inconnues supplémentaires)

En dehors des modèles moyennés de type RANS, les modèles de Simulation aux Grandes Echelles (ou **L**arge **E**ddy **S**imulation) permettent de tenir compte des fluctuations locales et instantanées des variables au niveau des grosses structures turbulentes contenant l'énergie cinétique. Ce type de modèle repose sur l'introduction d'un filtre permettant de sélectionner et de résoudre les grandes échelles tourbillonnaires tandis que les petites structures sont modélisées. Enfin la simulation directe (ou **D**irect **N**umerical **S**imulation) permet de résoudre toutes les structures de la turbulence par la résolution des équations de NS instantanées, sans

moyenne ni filtrage. Cependant, la mise en œuvre de ces deux techniques est délicate en raison des conditions initiales et des conditions aux limites devant prendre en compte les structures de la turbulence, et génère des coûts de calculs élevés liés principalement à la finesse du maillage nécessaire à la représentation des structures de turbulence considérées. Pour plus d'information sur les modèles de turbulence existant on pourra se référer à l'ouvrage de *Schiestel* [136].

La simulation numérique de la turbulence par la mise en œuvre de modèles statistiques (RANS) est jusqu'à aujourd'hui la plus répandue et plus particulièrement les modèles de type k- ϵ (cf. Tableau 10) pour lesquels la viscosité turbulente μ_t est calculée comme une fonction de deux nouvelles variables k, l'énergie cinétique turbulente et ϵ , la dissipation turbulente, définies par l'équation suivante : $\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon}$ [137]. k et ϵ sont obtenus par résolution de deux équations de transport supplémentaires (Equation II-12 et II-13). Le Tableau 10 présente les principaux modèles utilisés dans la modélisation des procédés plasma. Il ressort que les modèles k- ϵ standard et RNG sont les plus utilisés. Par conséquent, seuls ces deux derniers seront détaillés par la suite.

II.2.4.1. Modèle k- ϵ standard

Le modèle k- ϵ standard repose sur la résolution des deux équations suivantes :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho k) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho k v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_j} \right] + G_k - \rho \epsilon + S_k \quad \text{Equation II-12}$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \epsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho \epsilon v_i) = \frac{\partial}{\partial x_j} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\epsilon} \frac{\epsilon}{k} G_k - C_{2\epsilon} \rho \frac{\epsilon^2}{k} + S_\epsilon \quad \text{Equation II-13}$$

G_k correspond au terme de production d'énergie cinétique turbulente du fait des gradients de vitesse. Il est défini par la relation suivante : $G_k = \mu_t S^2 = \sqrt{2 S_{ij} S_{ji}}$ avec S_{ij} , tenseur des

contraintes tel que $S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\delta v_j}{\delta x_i} + \frac{\delta v_i}{\delta x_j} \right)$. Dans ces équations apparaissent 5 constantes

empiriques, σ_k , σ_ϵ , $C_{1,\epsilon}$, $C_{2,\epsilon}$ et C_μ . Elles ont été déterminées expérimentalement dans le cas d'écoulements turbulents d'air et d'eau [138] et sont égales respectivement à 1,0 / 1,3 / 1,44 / 1,92 / 0,09. Celles-ci peuvent varier en fonction du type d'écoulement.

Le modèle k-ε standard est un modèle relativement simple qui présente une grande robustesse et une rapidité de calcul, et qui de plus donne généralement de bons résultats dans des écoulements simples. Cependant il est également caractérisé par certaines limitations dont entre autres, la surestimation de l'énergie cinétique turbulente dans les régions d'impact et de réattachement de l'écoulement conduisant à une surestimation des transferts thermiques entre les agrégats fluides. De plus ce modèle est peu apte à décrire les zones de l'écoulement à faible nombre de Reynolds ou de faible intensité turbulente ou encore des écoulements comportant des zones de transition laminaire-turbulent. C'est pourquoi, des corrections, comme celles proposées par *Launder et Spalding* [139], sont parfois apportées au modèle [121, 133] afin de simuler des écoulements à bas Reynolds. Elles reposent sur l'introduction d'un nombre de Reynolds turbulent Re_t , défini comme le rapport entre la viscosité turbulente et la viscosité laminaire : $Re_t = \frac{\rho k^2}{\mu \varepsilon}$. Dans les zones faiblement turbulentes, l'influence de la turbulence est atténuée mathématiquement en exprimant certaines constantes, $C_{2\varepsilon}$ et C_μ , comme des fonctions de Re_t :

$$C_{2\varepsilon} = 1,92 \times [1 - 0,3 \times \exp(-Re_t^2)] \quad \text{Equation II-14}$$

$$C_\mu = 0,09 \times \exp\left(\frac{-3,4}{(1 - Re_t/50)^2}\right) \quad \text{Equation II-15}$$

II.2.4.2. Modèle RNG k-ε

Le modèle k-ε RNG diffère peu du modèle classique. C'est une version améliorée basée sur l'utilisation de techniques statistiques introduisant un terme supplémentaire R_ε dans l'équation de la dissipation turbulente (cf. Equation II-16). La détermination des constantes, se fait de manière analytique sans avoir recours à des expériences contrairement au modèle standard.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \varepsilon) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu + \frac{\mu_t}{\varepsilon} \right) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j} \right] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} G_k - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - R_\varepsilon + S_\varepsilon \quad \text{Equation II-16}$$

Le nouveau terme R_ε apparaissant dans l'équation de ε s'exprime

$$\text{par : } R_\varepsilon = \frac{C_\mu \eta^3 \left(1 - \eta \frac{\eta}{\eta_0}\right) \varepsilon^2}{(1 + \beta \eta^3) k}, \text{ où } \eta = S \frac{k}{\varepsilon}. \text{ Dans ce cas, les constantes adimensionnelles, } \sigma_k, \sigma_\varepsilon,$$

$C_{1,\varepsilon}$, $C_{2,\varepsilon}$, C_μ , η_0 et β sont respectivement égales à : 0,719 / 0,719 / 1,42 / 1,68 / 0,085 / 4,38 / 0,012. Cette version améliorée du modèle k- ε permet d'éviter la surestimation de k lors de déflexions du jet et de prendre en compte la présence de forts gradients. De plus, ce modèle permet d'améliorer la précision pour des écoulements rapides.

Mariaux et al [121] ont réalisé une étude comparative des modèles k- ε bas Reynolds (avec correction de Launder) et RNG dans le cas d'un écoulement plasma Ar-H₂. Le modèle RNG conduit à de meilleurs résultats en terme de vitesse. En revanche, la tendance inverse est observée dans le cas de la température. Malgré tout, dans une étude numérique portant sur la modélisation d'un procédé de projection plasma, *Legros* [140] a retenu le modèle k- ε RNG dans la mesure où les champs de vitesse et température sont plus proches des valeurs expérimentales que ceux obtenus avec le modèle k- ε standard.

Cependant, dans l'ensemble des modèles plasma, les modèles de type k- ε (classique, RNG ou autres) surestiment le refroidissement de l'écoulement plasma en sortie de tuyère principalement du fait que ces modèles ont du mal à rendre compte des transitions laminaires – turbulentes. Par contre un modèle de turbulence permet de tenir compte de l'accélération des transferts de chaleur et de matière avec l'air ambiant. Ainsi dans une étude numérique visant à comparer des écoulements plasma d'argon turbulents et laminaires, *Cheng et al* [141] ont constaté un refroidissement net du plasma à quelques centimètres de la sortie de torche (i.e. 2cm) lors de la mise en œuvre de modèles turbulents k- ε . Enfin, les modèles de turbulence LES (Large Eddy Simulation) permettent de mieux représenter les grosses structures turbulentes instationnaires ainsi que les zones de transition de régime d'écoulement mais aux prix de temps de calcul nettement supérieurs.

II.3. Caractéristiques de l'injection d'un liquide dans un jet de plasma

Dans cette partie, nous nous intéressons aux phénomènes hydrodynamiques subis par la bio-huile liquide après son introduction dans le réacteur plasma, à savoir les étapes d'injection, de fragmentation primaire et de fragmentation secondaire. Au travers des études de la bibliographie, il s'agit d'identifier quels sont les paramètres importants qui doivent permettre d'optimiser les transferts entre l'huile et le milieu plasma et ceci afin d'assurer la meilleure conversion de la biomasse en gaz de synthèse.

II.3.1. Injection

L'étape d'injection peut être considérée comme un des points clés dans le procédé de gazéification, étant donné qu'elle conditionne l'ensemble des processus de transformation physiques et thermo-chimiques de la bio-huile ayant lieu en aval, en définissant en particulier l'aire interfaciale entre le milieu plasma et l'huile à convertir. Ce constat s'appuie sur les nombreuses études de la littérature ayant trait aux procédés de projection thermique [124, 142-146], études pour lesquelles, bien que les attendus diffèrent, certains des objectifs à atteindre restent sensiblement les mêmes, à savoir « *Comment assurer un traitement homogène de l'ensemble des gouttes?* » et « *Comment transférer la plus grande quantité de chaleur du milieu plasma vers les particules solides ou gouttes ?* ».

Pour cela, il est nécessaire que la totalité de la matière atteigne les zones les plus chaudes et rapides de l'écoulement plasma et ceci afin de favoriser les étapes de fragmentation, de transferts de chaleur et de matière, de transformations chimiques, en conférant au jet liquide, une quantité de mouvement suffisante. *Boulos et al* [142] ont montré l'importance de l'étape d'injection en projection thermique, comme conditionnant d'une part l'efficacité et la répétabilité du procédé et d'autre part la qualité des dépôts. La condition d'interaction optimale entre deux jets concourants repose sur l'égalité de leur densité de flux de quantité de mouvement [146]. Ainsi, pour que le jet de liquide pénètre dans le jet de plasma, il faut que son flux de quantité de mouvement, ρv^2 , soit légèrement supérieur à celui du plasma pour assurer un mélange homogène plasma – liquide, mais pas trop pour éviter qu'il ne le traverse complètement :

$$(\rho v^2)_{\text{liquide}} \geq (\rho v^2)_{\text{plasma}} \quad \text{Equation II-17}$$

Où ρ et v correspondent respectivement à la masse volumique (kg.m^{-3}) et à la vitesse (m.s^{-1}). Cependant dans la plupart des études en projection thermique, cette relation n'est pas utilisée pour définir les conditions d'injection expérimentales à cause des fortes incertitudes sur la vitesse du jet plasma à considérer.

Pour conférer au jet liquide cette énergie nécessaire, différents types d'injection sont répertoriés dans la littérature. Les principaux sont [147] :

1. L'injection mécanique qui réside dans l'utilisation de l'énergie cinétique liquide. La pression statique liquide est transformée en énergie cinétique au niveau de l'injecteur. Cette énergie cinétique induit des forces aérodynamiques déstabilisantes qui conduisent à la désintégration du jet. On peut subdiviser les injecteurs mécaniques en deux catégories, à

savoir les injecteurs à jet plein et les injecteurs à rotation. Ces derniers sont constitués d'une cavité circulaire en amont de l'orifice de sortie, dans laquelle le liquide entre par des canaux tangentiels. Cela entraîne la rotation du liquide, qui prend dès sa sortie une forme de nappe conique rapidement déstabilisée. Une classification des modes de rupture d'un jet liquide en atmosphère au repos en fonction de la longueur de rupture du jet a été proposée par *Reitz et al* [148]. Certains atomiseurs utilisent également des systèmes mécaniques pour fournir au liquide l'énergie nécessaire à sa pulvérisation (atomiseur piézo-électrique, rotatif...). Ces atomiseurs génèrent en général des sprays aux caractéristiques intéressantes en termes d'homogénéité de taille et de finesse du spray.

2. L'injection pneumatique, qui consiste à utiliser l'énergie d'un gaz pour déstabiliser un liquide. On parle alors de pulvérisation assistée,

Dans l'ensemble des études en projection plasma, l'injection de type mécanique est en générale privilégiée [144-146, 149] au détriment de l'injection pneumatique, cette dernière conduisant à :

- Une disparité des caractéristiques du spray (taille et vitesse de gouttes), néfaste pour la répétabilité du procédé et pour un traitement uniforme des particules,
- Ainsi qu'à des perturbations importantes au niveau de l'écoulement plasma [150] du fait de l'injection de grandes quantités de gaz froids (cf. Figure 18).

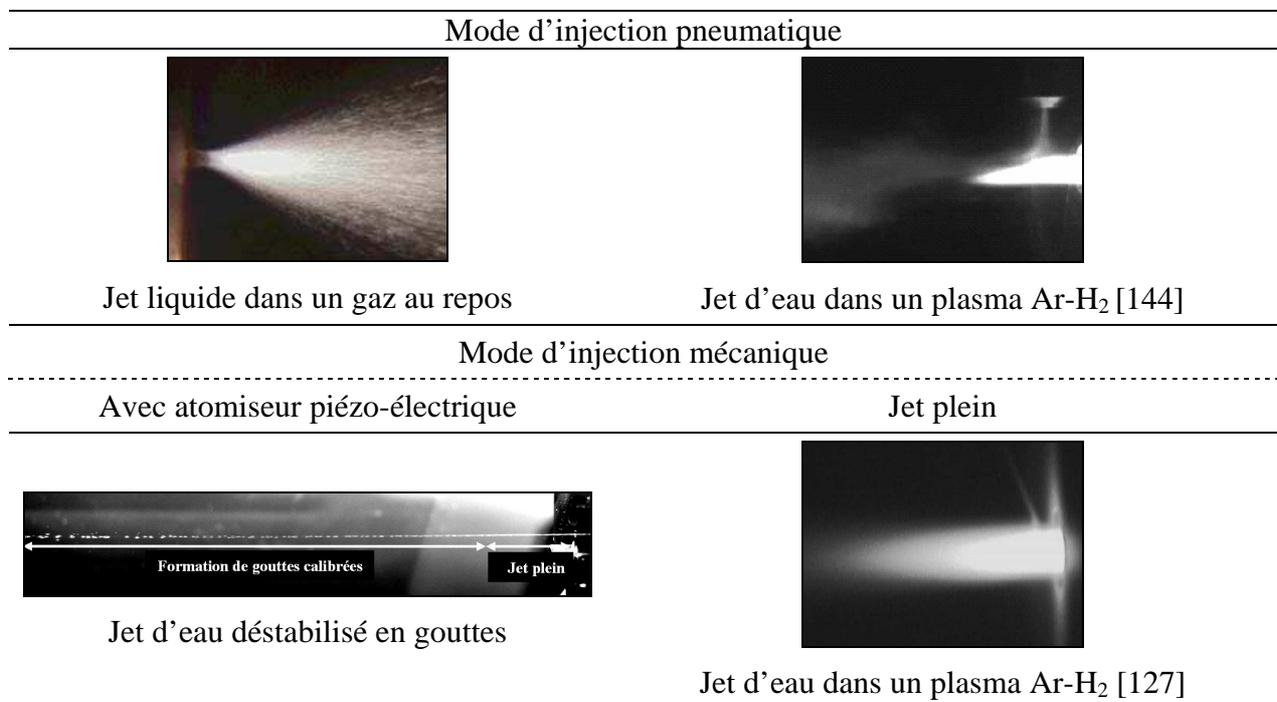


Figure 18 : Illustration des différents modes d'injection

Dans les procédés de projection thermique, le liquide est donc injecté préférentiellement de façon mécanique sous la forme d'un jet liquide d'une centaine de microns perpendiculairement à l'écoulement plasma. L'atomisation* du jet liquide est assistée par le jet plasma transverse. Cette technique permet de favoriser la pulvérisation du liquide en gouttes et permet également d'améliorer le mélange entre les deux phases. Les mécanismes de fragmentation impliqués dans la rupture d'un jet liquide par un flux transverse font l'objet du chapitre suivant (II.3.2.1).

II.3.2. Fragmentation

II.3.2.1. Approche phénoménologique

- **Description phénoménologique**

La fragmentation d'un liquide dans un jet gazeux transverse est présentée sur la Figure 19. Le jet liquide soumis au cisaillement du flux gazeux est tout d'abord défecté dans le sens de l'écoulement gazeux et une première fragmentation à la surface du jet est observée, conduisant à la formation des premières gouttes par arrachement de liquide. La colonne liquide est quant à elle déformée et déstabilisée suite au développement d'instabilités de type Kelvin-Helmholtz* (KH) ou Rayleigh-Taylor* (RT) à la surface du jet qui s'amplifient sous la forme d'ondes. Le jet est ensuite fragmenté en ligaments et en gouttes: c'est le phénomène dit de fragmentation primaire.

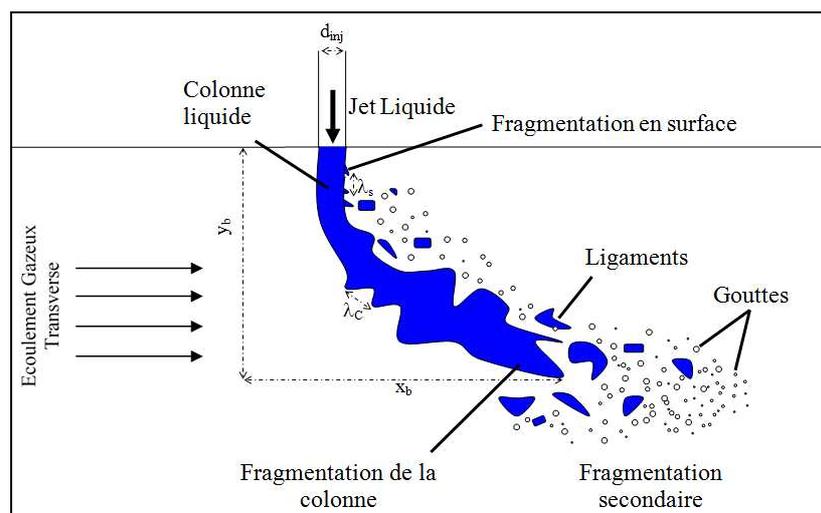


Figure 19 : Représentation schématique des phénomènes de fragmentation primaire et secondaire d'un jet liquide par un écoulement gazeux transverse

Dans une deuxième étape, du fait de la différence de vitesse entre les deux fluides, la goutte se déforme en partant de sa forme d'origine et tend vers une forme aplatie, de disque, dans la direction perpendiculaire à l'écoulement du gaz. La pression, plus élevée aux pôles, cause l'étalement de la goutte. Si la pression dépasse celle exercée par la tension de surface, la goutte se désintègre en une multitude de gouttelettes de plus petite taille. C'est l'étape de fragmentation secondaire.

Quelque soit le type de fragmentation considérée ainsi que le mécanisme impliqué, la fragmentation résulte d'un bilan de forces entre d'une part, les forces stabilisantes telles que les forces de tension de surface et de viscosité et les forces aérodynamiques déstabilisantes, exercées par le gaz qui conduisent à la fragmentation du jet et/ou de la goutte. Dans l'ensemble des études rencontrées dans la littérature, des nombres adimensionnels faisant apparaître les principales forces mises en jeu, ont été définis (cf. Tableau 11) afin de caractériser et comparer les phénomènes de fragmentation primaire et/ou secondaire. Ceux-ci sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Nombres adimensionnels caractéristiques des problèmes de fragmentation

Nombre adimensionnel	Expression	Signification
Nombre de Reynolds (gazeux et liquide)	$Re_g = \left(\frac{\rho v L}{\mu} \right)_g / Re_l = \left(\frac{\rho v L}{\mu} \right)_l$	$\frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces visqueuses}}$
Nombre de Weber gazeux	$We_g = \frac{\rho_g v_g^2 L_l}{\sigma_l} / We_l = \left(\frac{\rho v^2 L}{\sigma} \right)_l$	$\frac{\text{Forces d'inertie}}{\text{Forces de tension de surface}}$
Nombre de Weber liquide		
Nombre D'Ohnesorge	$Oh = \frac{\mu_l}{\sqrt{(\rho L \sigma)_l}}$	$\frac{\text{Forces visqueuse}}{\text{Forces de tension de surface}}$
Rapport des quantités de mouvement	$M = \frac{\rho_l v_l^2}{\rho_g v_g^2} = \frac{We_l}{We_g}$	
Rapport des masses volumiques	$\frac{\rho_l}{\rho_g}$	

Remarque : Dans les problèmes de fragmentation primaire, les nombres de Weber gazeux et liquide sont définis par rapport à la vitesse de chaque phase, tandis que dans les problèmes de fragmentation secondaire, ils sont définis à partir de la vitesse relative entre les deux phases, paramètre clé dans ce processus.

Par la suite, une synthèse bibliographique est proposée. Elle vise, à partir des données de la littérature à dresser un panel des principales caractéristiques des modes de fragmentation et

d'évaluer les modèles numériques existant. Au travers de l'utilisation de nombres caractéristiques du problème, des classifications des mécanismes de rupture primaire et secondaire ainsi que des corrélations empiriques en termes de temps de fragmentation, de pénétration du jet etc... sont proposées.

- **Mécanismes de fragmentation primaire**

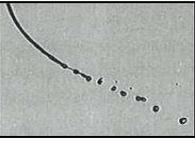
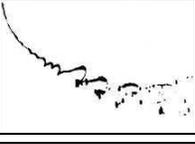
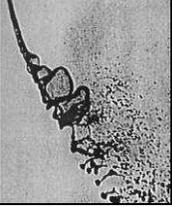
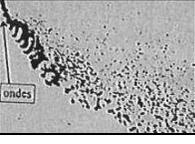
Les phénomènes physiques impliqués dans les mécanismes de fragmentation primaire par un jet transverse sont encore mal compris et font l'objet d'études récentes. Quelles que soient les études considérées, les auteurs s'accordent sur les similitudes existant entre les mécanismes de fragmentation d'un jet liquide non turbulent par un écoulement gazeux transverse et les mécanismes de fragmentation secondaire, mieux compris et présentés par la suite (cf. p.63).

En comparant les résultats de *Wu* [151], *Vich* [147, 152] et *Mazallon* [153], cinq mécanismes principaux peuvent être considérés à savoir :

1. La fragmentation sans influence de l'air transverse,
2. La fragmentation de la colonne liquide,
3. La fragmentation en poche. *Vich et al* [147, 152] ont également mis en évidence une sous catégorie de ce mécanisme, désignée sous le terme de « rupture en peigne »,
4. La fragmentation en poche / cisaillement, mécanisme intermédiaire entre la fragmentation en poche et par épluchage,
5. La fragmentation par épluchage.

L'ensemble de ces mécanismes est compilé dans le Tableau 12. La plupart des classifications de fragmentation primaire utilisent les nombres de Weber gazeux, liquide ainsi que le rapport de quantités de mouvement M défini précédemment (cf. Tableau 11). *Wu et al* [151] ont proposé une classification reposant sur les nombres de We_g et M . *Mazallon et al* [153, 154] ont quant à eux montré que seul le We_g contrôle les transitions entre les différents mécanismes de fragmentation dans le cas de liquides visqueux ($Oh > 0,1$). En revanche, selon *Birouk et al* [155] la viscosité semble avoir une influence sur la pénétration du jet ainsi que sur sa trajectoire pour des nombres d'Ohnesorge compris entre 0,01 et 0,06. Ainsi, *Aalburg et al* [156] ont proposé une classification reposant sur deux nombres adimensionnels, à savoir le produit $We_g^{1/2} \times Oh$ et l'inverse du nombre d'Ohnesorge $1/Oh$ et ceci afin de tenir compte de l'effet des forces visqueuses sur les mécanismes impliqués dans la fragmentation primaire.

Tableau 12 : Classification des mécanismes de fragmentation primaire

Type de Fragmentation	Nombres adimensionnels			Caractéristiques	Illustrations [147, 154]
	We_g / We_l [147, 154]*	We_g [153, 157]	We_g / M [151]		
I. Fragmentation sans influence de l'air transverse	$0,1 < We_g < 1,6$ Pas d'influence de We_l	Non mesuré (hors gamme d'étude)		Mécanisme similaire au mode de Rayleigh où les forces de tension de surface pilotent le mécanisme de fragmentation	
II. Fragmentation de la colonne liquide	$1 < We_g < 7$ $141 < We_l < 315$	$We_g < 4$	$We_g < 13$	Caractérisée par la présence de grandes ondulations se divisant en chapelet de gouttes qui conserve sensiblement la même forme. Dit également mécanisme en « arcades »	
III. Fragmentation en poche	$4 < We_g < 100$ $323 < We_l < 1200$	$4 < We_g < 30^{**}$	$13 < We_g < 35$ $60 < M < 100$	Aplatissement progressif du jet au cours de sa trajectoire puis séparation en deux bourrelets reliés par une fine membrane liquide qui se gonfle sous l'effet de l'écoulement gazeux transverse et finit par se rompre donnant naissance à de nombreuses gouttelettes	
Fragmentation en peigne	Limite inférieure de la zone III en terme de We_l (i.e. $\approx 350 - 400$)	Pas de données	Pas de données	Mécanisme considéré par Vich [147] inclus dans la catégorie III, caractérisé par des structures très régulières.	
IV. Fragmentation en poche / cisaillement	Non observé	$30 < We_g < 110^{**}$	$35 < We_g < 80$ $35 < M < 60$	Généralement considéré comme un mode de transition entre les mécanismes III et V.	
V. Fragmentation par épluchage [147]	$4 < We_g < 100$ $We_l > 1200$	$We_g > 110$	$We_g > 80$ $M < 35$	Caractérisée par le développement d'ondes de grandes amplitudes. L'ensemble du jet est divisé en gouttes par un l'arrachage progressif de liquide à la surface du jet.	

Remarques : *limites des études bibliographiques / **Modifié par Sallam et al [157]

Afin de caractériser de façon plus quantitative les mécanismes présentés précédemment, certains auteurs se sont intéressés à des grandeurs caractéristiques de la fragmentation primaire telles que la trajectoire du jet liquide [151, 155], la longueur de rupture axiale x_b et transverse y_b [151, 154], correspondant aux coordonnées du point de rupture dont la signification est illustrée Figure 19, le temps de fragmentation $t_{f,1}$ [157] etc...

Malgré les différences impliquées dans les mécanismes de rupture, *Wu et al* [151] ont observé que, pour les modes III, IV et V, la longueur de rupture axiale x_b est identique, constante et égale à 8 fois le diamètre du jet liquide, résultat confirmé par les études de *Sallam et al* [158].

La longueur de rupture transverse y_b est quant à elle une fonction du rapport de quantité de mouvement M selon l'expression suivante : $\frac{y_b}{d_{inj}} = 3,13 \times \sqrt{M}$. *Birouk et al* [154] ont proposé

d'autres corrélations permettant de prendre en compte l'influence de la viscosité sur ces grandeurs.

En ce qui concerne le temps de fragmentation $t_{f,1}$, *Sallam et al* [157, 158] ont observé qu'il était constant pour les modes III, IV et V et égal à $2,5t^*$, où t^* correspond au temps caractéristique de fragmentation (Equation II-18), initialement défini par *Ranger et Nicholls* [159] dans les problèmes de fragmentation secondaire par l'expression suivante :

$$t^* = \frac{L}{U} \left(\frac{\rho_l}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad \text{Equation II-18}$$

Où L correspond au diamètre initial du jet ou des gouttes, U est la vitesse relative entre les deux phases et ρ_l et ρ_g correspondent aux masses volumiques liquide et gaz.

Une autre corrélation empirique a été proposée par *Khosla et al* [160], estimant que le temps nécessaire à la rupture de la colonne liquide s'exprime comme une fonction du nombre de Weber gazeux, selon l'expression suivante : $t_{f,1} = 25 \times We_g^{-0,62} \times t^*$.

Des corrélations ont également été définies pour caractériser les ondes apparaissant lors de la fragmentation primaire. Deux types d'ondes sont principalement considérées [153, 161], à savoir:

- Les ondes de type RT^* , se développant à la surface du jet liquide du côté soumis à l'écoulement gazeux. Elles sont responsables de la déflexion du jet dans le sens de l'écoulement transverse et sont caractéristiques des modes de fragmentation III et IV. Pour un problème donné, la longueur d'onde λ_c est constante le long du jet et des

corrélations empiriques [153, 161] ou théoriques [161] utilisant le nombre de Weber gazeux sont généralement utilisées :

$$\frac{\lambda_c}{d_{inj}} = 16,3 \times We_g^{-0,79}, \text{ Type III, IV et V [153]} \quad \text{Equation II-19}$$

$$\frac{\lambda_c}{d_{inj}} = 5,3 \times We_g^{-0,26}, \text{ Type III [161]} \quad \text{Equation II-20}$$

- Les ondes de surface, de plus petites dimensions, qui se développent en premier sur la surface avale à l'écoulement. Elles apparaissent pour des nombres de Weber gazeux plus élevés, rencontrés dans les mécanismes de type V. Sur la base d'études expérimentales, des corrélations ont également été définies [153, 158] afin de déterminer la longueur d'onde λ_s :

$$\frac{\lambda_s}{d_{inj}} = 2,82 \times We_g^{-0,45}, \text{ Type III, IV, V [153]} \quad \text{Equation II-21}$$

- **Mécanismes de fragmentation secondaire**

Une fois la colonne liquide rompue, les ligaments formés sont soumis au phénomène de fragmentation secondaire. De la même façon que pour la fragmentation primaire, des classifications des mécanismes basées sur les nombres adimensionnels ont été établies.

Celle de *Pilch et Erdmann* [162] déterminée à partir de mesures expérimentales sur des systèmes gaz-liquide, se base sur le nombre de Weber, $We = \frac{\rho_g U^2 d_p}{\sigma_l}$ [162, 163]. Cinq modes

de fragmentation ont été identifiés, à savoir, pour des nombres de Weber croissants :

1. La fragmentation par vibration,
2. La fragmentation en sac,
3. La fragmentation en sac, avec présence de jet, mécanisme intermédiaire entre les mécanismes 2 et 4,
4. La fragmentation par arrachement,
5. La fragmentation catastrophique.

Les caractéristiques de ces mécanismes sont précisées dans le Tableau 13. Quelles que soient les conditions opératoires, les cinq modes de fragmentation identifiés présentent une étape commune, à savoir la déformation de la goutte de sa configuration initiale sphérique vers un disque aplati perpendiculaire à l'écoulement.

Tableau 13 : Classification des mécanismes de fragmentation secondaire reposant sur le nombre de Weber, [162, 164]

Type de Fragmentation	Weber	Caractéristiques	Illustration [162]
I Fragmentation par vibration ou «Vibrational break-up »	$We < 12$	Développement d'instabilités de surface qui entrent en résonance et brisent en larges fragments la goutte	<p>a) VIBRATIONAL BREAKUP $We \leq 12$</p>
II Fragmentation en sac ou «Bag break-up »	$12 < We < 50$	Déformation de la goutte en forme de sac qui éclate en petites gouttes, ne laissant qu'un anneau, lui-même cassé en gouttes un peu plus grosses.	<p>b) BAG BREAKUP $12 \leq We \leq 50$</p> <p>DEFORMATION BAG GROWTH BAG BURST RIM BREAKUP</p>
III Fragmentation en sac avec présence de jet ou «Bag and jet break-up »	$50 < We < 100$	Mode de fragmentation similaire au précédent, avec formation d'un jet au centre de l'anneau qui se brise par la suite.	<p>c) BAG-AND-STAMEN BREAKUP $50 \leq We \leq 100$</p>
IV Fragmentation par arrachement ou « Stripping break-up »	$100 < We < 350$	Formation de ligaments aux extrémités de la goutte, qui se désintègrent rapidement en petites gouttes.	<p>a) SHEET STRIPPING $100 \leq We \leq 350$</p>
V Fragmentation catastrophique ou « Catastrophic break-up »	$We > 350$	Formation d'instabilités de courte longueur d'onde et de grande amplitude (RT) à la surface de la goutte qui la transpercent, conduisant à la formation de fragments qui eux-mêmes, par fragmentations successives, conduisent à la formation de gouttes plus petites.	<p>c) CATASTROPHIC BREAKUP $350 \leq We$</p>

En revanche, les mécanismes impliqués dans la fragmentation sont différents selon la gamme de Weber considérée. Ainsi plus le nombre de Weber augmente, i.e. plus la pression exercée par l'écoulement gazeux à la surface de la goutte est importante, plus la destruction de la goutte est violente, rapide et génère des distributions larges de taille de goutte. D'autres classifications sont proposées dans la littérature. *Hsiang et al* [165] ont ainsi défini une classification prenant également en compte l'effet des forces visqueuses à travers le nombre d'Ohnesorge. Lorsque celui-ci est supérieur à 0.1, les forces visqueuses génèrent un retard à la fragmentation. *Schmehl et al* [166] ont introduit un terme correctif au nombre de Weber afin de tenir compte des effets de viscosité.

De la même façon que dans les problèmes de fragmentation primaire, des corrélations empiriques, fonction du nombre de Weber ont été établies afin d'estimer le temps nécessaire pour que la fragmentation soit terminée $t_{f,2}$. Elles font apparaître le temps caractéristique t^* , précédemment défini (Equation II-18) et sont présentées en ANNEXE III (cf. p. 280). Il est à noter que dans le cas de nombres de Weber supérieurs à 2670, i.e. pour des modes de rupture de type catastrophique (cf. Tableau 13), le temps de fragmentation est constant et égal à $5,5t^*$. De même, à partir d'essais expérimentaux sur différents liquides (eau, mélange eau-glycérol...), *Chou et Faeth* [167, 168] ont constaté que, dans le cas spécifique des modes de fragmentation en poche et par arrachement, le temps de fragmentation secondaire est égal à $5t^*$ quelque soit le nombre de Weber. Enfin, pour des viscosités élevées ($Oh > 1$), *Gelfand* [169] propose une corrélation modifiée pour des nombres de Weber inférieurs à 228.

L'ensemble des données relatives aux mécanismes de fragmentation primaire et secondaire repose essentiellement sur des études phénoménologiques, faisant apparaître des nombres adimensionnels caractéristiques. Ainsi la fragmentation primaire d'un jet liquide par un jet gazeux transverse froid, est régie principalement par quatre nombres adimensionnels principaux (We_g , We_l , M et Oh). Cinq mécanismes de fragmentation, classés selon la valeur de ces nombres adimensionnels, ont été identifiés jusqu'à présent. La fragmentation secondaire est caractérisée principalement par le nombre de Weber gazeux et éventuellement le nombre d'Ohnesorge, dans le cas d'écoulements visqueux.

Par la suite, il s'agira, à partir de ces données, d'évaluer dans quelle mesure de tels mécanismes restent valables pour un écoulement plasma transverse, étant donné, qu'à la différence des études bibliographiques présentées, la thermique peut éventuellement jouer un rôle supplémentaire.

II.3.2.2. Synthèse des modèles numériques proposés dans la littérature

La plupart des modèles de fragmentation considèrent un spray plutôt qu'un jet liquide continu, modèles pour lesquels seule la fragmentation secondaire est prise en compte. *Raju* [170] a proposé une synthèse des principaux modèles de fragmentation primaire et secondaire proposés dans la littérature.

- **Modèles de fragmentation primaire**

Parmi les modèles de fragmentation primaire, la plupart reposent sur des corrélations issues de l'expérience [160, 171, 172] comme celles présentées au chapitre précédent, qui, à partir des nombres caractéristiques du problème (We_g , We_l , M) permettent d'estimer les longueurs axiales x_b et transverses y_b de rupture, le temps de fragmentation $t_{f,1}$ etc... On peut par exemple citer les études de *Rachner et al* [171] qui ont développé un modèle empirique construit sur la base de mesures expérimentales réalisées pour un jet plein d'essence soumis à un flux d'air transverse. Le modèle proposé considère le jet intact tant que la longueur de rupture $x_b = 8 \times d_{inj}$ n'est pas atteinte (cf. § II.3.2.1), ce qui correspond à un temps de fragmentation primaire égal à $5,05t^*$. Au-delà, la colonne se brise en plusieurs fragments selon une distribution normale imposée, chaque fragment héritant d'une vitesse égale à celle du jet. Ces fragments se brisent à nouveau jusqu'à ce que le nombre de Weber atteigne la valeur critique de 12 ou que le temps t/t^* atteigne une valeur limite imposée. *Khosla et al* [160] ont également adopté la même démarche selon une approche eulérienne-lagrangienne dans le cas d'un jet de kérosène soumis à un flux d'air transverse. Le modèle dit « Blob » qui repose sur la même théorie que le modèle « Wave » présenté par la suite, est également utilisé dans certains problèmes de fragmentation primaire [173] et repose sur la modélisation du jet liquide comme un ensemble de parcelles individuelles.

La plupart des modèles proposés reposant sur des corrélations empiriques. Des travaux sont actuellement en cours au CEA Le Ripault [174] afin de développer un modèle 3D eulérien de la fragmentation d'un jet liquide par un plasma en régime instationnaire.

En ce qui concerne la modélisation de la fragmentation secondaire, trois modèles principaux sont répertoriés dans la littérature [170, 175], à savoir le modèle TAB, valable pour de faibles nombres de Weber, le modèle Wave pour des nombres de Weber supérieurs à 100 et le modèle Enhanced TAB (ou ETAB) qui constitue un modèle intermédiaire proposé par Tanner [176]. Par la suite, nous décrivons les modèles déjà présents dans le code de calcul CFD Fluent (version 6.3.26) utilisé dans cette étude, à savoir le modèle TAB et le modèle Wave.

- **Modèle TAB (Taylor Analogy Breakup)**

Ce premier modèle repose sur l'analogie entre une goutte oscillant et se déformant et un système masse-ressort. L'équation régissant le mouvement d'un oscillateur forcé s'écrit :

$$\ddot{x} + \frac{d}{m} \dot{x} + \frac{k}{m} x = \frac{F}{m} \quad \text{Equation II-22}$$

Où x représente le déplacement de l'équateur de la goutte par rapport à sa position d'équilibre. Le Tableau 14 dresse les équivalences identifiées par Taylor [177] entre les forces mises en œuvre dans le cas d'un oscillateur forcé et d'une goutte soumise à la fragmentation secondaire.

Tableau 14 : Comparaison d'un oscillateur forcé et d'une goutte se déformant

Système		Rôle	Analogie mathématique
Oscillateur forcé	Goutte oscillant et se déformant		
Constante de rappel $\frac{k}{m}$	Force de tension de surface	S'oppose à la déformation	$\frac{k}{m} \leftrightarrow C_k \frac{\sigma}{\rho_l r^3}$
Amortissement $\frac{d}{m}$	Force visqueuse	Amorti les perturbations subies par le système	$\frac{d}{m} \leftrightarrow C_d \frac{\sigma}{\rho_l r^3}$
Terme de forçage $\frac{F}{m}$	Force de pression aérodynamique	Excite le système	$\frac{F}{m} \leftrightarrow C_F \frac{\rho_g U^2}{\rho_l r}$

C_k , C_d et C_F sont des constantes adimensionnelles empiriques.

A partir de cette analogie, *O'Rourke & Amsden* [178] ont proposé un modèle de fragmentation secondaire, appelé modèle TAB (Taylor Analogy Break-up), permettant de décrire la déformation de la goutte par une équation différentielle linéaire en y (Equation

II-23), variable adimensionnelle définie par le rapport suivant $y = \frac{x}{C_b r_0}$, où C_b est une constante adimensionnelle prise égale à 0,5 de telle sorte que la goutte est supposée se fragmenter lorsque les deux pôles de la goutte se retrouvent au centre.

$$\ddot{y} + C_d \frac{\mu_l}{\rho_l r_0^2} \dot{y} + C_k \frac{\sigma}{\rho_l r_0^3} y = \frac{C_F}{C_b} \frac{\rho_g U^2}{\rho_l r_0} \quad \text{Equation II-23}$$

Si on suppose une vitesse relative U et les coefficients C_d , C_k , C_F et C_b constants sur un intervalle de temps donné, cette équation est du second ordre et à coefficients constants. Elle peut donc être résolue analytiquement. La fragmentation a lieu lorsque $y > 1$ et le temps de fragmentation calculé est inférieur au pas de temps du calcul. La taille et le nombre de gouttes produites sont déterminés en égalisant les énergies cinétiques, de surface et d'oscillation de la

goutte mère à celles des gouttes filles produites. Les gouttes produites sont dotées d'une composante de vitesse dans un plan normal à la direction de la goutte mère : la direction exacte de cette composante est déterminée aléatoirement afin de rendre compte de la formation d'un spray d'angle lors de l'atomisation. Les différentes constantes C_k , C_d , C_F sont considérées comme constantes et prises égales à respectivement : 8, 5, 1/3.

Le modèle de Taylor présente l'avantage d'être basé sur une équation linéaire, simple à résoudre. Cependant, il est souvent limité aux faibles nombres de Weber et la taille des gouttes produites est souvent sous estimée.

Liu et al [163] ont apporté des améliorations au modèle initial en prenant en compte les effets de déformation et d'oscillations au sein de la goutte sur le coefficient de traînée, comme indiqué par l'expression ci-dessous (Equation II-24). En effet, pour des nombres de Reynolds élevés, le coefficient de traînée d'un disque est 3,6 fois plus important que celui d'une sphère.

$$C_D = C_{D,s} (1 + 2,632 y) \quad \text{Equation II-24}$$

Où $C_{D,s}$ est le coefficient de traînée d'une sphère.

Liu et Reitz [163] ont modélisé avec le modèle TAB la fragmentation de gouttes de fuel par un jet d'air transversal pour des nombres de Weber élevés compris entre 56 et 463. Ils ont montré que prendre en compte la modification du coefficient de traînée surestimait la valeur de ce dernier tandis que le modèle DDB (Drop Deformation and Break-up) proposé par *Ibrahim et al* [179] qui tient compte de la déformation de la goutte dans les équations de NS, depuis sa forme initiale sphérique vers une forme elliptique, permettait d'obtenir de meilleurs résultats. Ce résultat confirme la validité du modèle TAB uniquement pour de faibles nombres de Weber, correspondant à des mécanismes de type I ou II (cf. Tableau 132).

- **Modèle « Wave »**

Ce modèle repose sur l'analyse linéaire des instabilités se développant à la surface d'un cylindre liquide plongé dans un écoulement gazeux. Cette étude a été proposée par *Reitz et Bracco* [148], et permet au travers d'une équation de relier la vitesse de croissance ω d'une perturbation d'amplitude infinitésimale η_0 à sa longueur d'onde λ . Considérant que l'onde se développant le plus rapidement à la surface liquide est responsable de la fragmentation, *Reitz* [180] a proposé des courbes de régression de la solution numérique de l'équation d'onde afin de calculer la vitesse de croissance d'onde ainsi que la longueur d'onde correspondante. Dans le cas spécifique de l'onde la plus rapide, la vitesse (Ω) et la longueur d'onde associée (Λ) s'expriment respectivement par les deux relations suivantes :

$$\Omega \left(\frac{\rho_l a^3}{\sigma} \right)^{0.5} = \frac{0.34 + 0.38 We_g^{1.5}}{(1 + Oh)(1 + 1.4T^{0.6})} \quad \text{Equation II-25}$$

$$\frac{\Lambda}{a} = 9.02 \times \frac{(1 + 0.45 Oh^{0.5})(1 + 0.4T^{0.7})}{(1 + 0.87 We_g^{1.67})^{0.6}} \quad \text{Equation II-26}$$

Où $T = Oh \times We_g^{0.5}$

Le rayon des nouvelles gouttes filles, r , est supposé proportionnel à la longueur d'onde Λ , responsable de la fragmentation de la goutte mère : $r = B_0 \Lambda$, où B_0 est une constante de fragmentation généralement prise égale à 0.61 [181]. La vitesse d'évolution du rayon de la goutte mère, a , est régie par la relation suivante : $\frac{da}{dt} = \frac{(a - r)}{\tau}$, où τ correspond au temps de

fragmentation défini par $\tau = \frac{3.726 B_1 a}{\Lambda \Omega}$. La constante B_1 dépend des caractéristiques de

l'injecteur et sa valeur varie entre 1 et 60. Plus celle-ci est élevée et plus la fragmentation sera lente. Cette constante doit être considérée comme un paramètre ajustable en fonction de la gamme de Weber considérée. *Liu et al* [182] recommandent de prendre une valeur égale à 1,73 dans le cas de gouttes liquides soumises à un écoulement d'air transverse pour des gammes de nombres de Weber et de Reynolds comprises respectivement entre 36 – 638 et 669 – 2833.

Après la fragmentation, une nouvelle parcelle contenant les gouttes filles et possédant les mêmes propriétés que la parcelle mère (température, composition, position etc...), hormis en termes de rayon et de vitesse, est créée et ajoutée au domaine de calcul. La composante du vecteur vitesse de la nouvelle parcelle est déterminée de façon aléatoire dans un plan orthogonal à la direction de la parcelle mère. En revanche, la vitesse moyenne est conservée.

Ce type de modèle est particulièrement approprié pour rendre compte des phénomènes de fragmentation par arrachement rencontrés pour des nombres de Weber supérieurs à 100 (cf. Tableau 13) pour lesquels les instabilités de KH^* jouent un rôle prépondérant. Cependant, le nombre de parcelles pouvant croître très rapidement, il est donc important d'injecter un nombre initial de gouttes restreint.

L'ensemble des éléments issu de cette étude bibliographique illustre bien la difficulté de modéliser un tel processus et plus particulièrement l'étape de fragmentation du jet. En effet, à l'heure actuelle, la plupart des modèles repose sur l'utilisation de corrélations empiriques

issues de l'expérimentation. Ce travail n'ayant pas pour vocation de développer un modèle de fragmentation primaire en milieu plasma, cette étude a permis de mettre en avant la nécessité de réaliser des essais expérimentaux afin d'apporter des éléments empiriques, nécessaires au développement du modèle numérique. En ce qui concerne la fragmentation secondaire, des modèles numériques existent. Le choix d'un modèle pourra être appréhendé au préalable par le calcul de nombre caractéristiques du problème (We_g , Oh) ainsi que par d'éventuelles mesures expérimentales.

II.4. Phénomènes de transfert du milieu plasma vers la particule

Une fois les premiers fragments formés, ceux-ci vont être accélérés, chauffés, puis vaporisés et transformés grâce aux transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de matière entre le milieu plasma et les gouttes. Dans son ouvrage Recent advances in droplet vaporization and combustion, Law [183] considère que « *la combustion de gouttes est conditionnée avant toute chose par les transferts de chaleur, de matière et de quantité de mouvement entre la phase gazeuse et la phase liquide, au niveau de l'interface* ». Bien que les cinétiques et les mécanismes de transfert impliqués dans cette étude puissent différer de la conversion de bio-huile en milieu plasma, ils jouent un rôle tout aussi capital. Il est alors nécessaire de définir et de caractériser (i) d'une part les transferts de quantité de mouvement impliqués dans l'étape de fragmentation et (ii) d'autre part les transferts de chaleur et de matière de la biomasse vers le milieu plasma chaud lors de gazéification. Par la suite, nous nous intéresserons donc à caractériser ces différents transferts, plus particulièrement dans le cas de gouttes de bio-huile en milieu plasma.

II.4.1. Transfert de quantité de mouvement

Parmi l'ensemble des forces s'exerçant sur une particule ou une goutte immergée dans un écoulement plasma (force de gravité, force de traînée, force de Basset, traduisant l'effet des perturbations de l'écoulement causées par l'accélération des particules, thermophorèse...), la force de traînée est généralement considérée comme la plus importante [184, 185]. Un nombre adimensionnel, le coefficient de traînée C_D , permet de caractériser l'entraînement des particules au sein de l'écoulement. Il est défini de la manière suivante : $F_D = \frac{1}{2} \rho_g U^2 C_D S$.

Où F_D est la force de traînée,

ρ_g la masse volumique de la phase continue, à savoir le plasma dans notre cas,

U est la vitesse relative entre le plasma et la goutte,

S correspond à la surface de la goutte vue par l'écoulement (maître couple),

C_D est le coefficient de traînée.

Ce dernier est fonction du champ de vitesse autour de la particule, généralement caractérisé par le nombre adimensionnel de Reynolds relatif à la phase dispersée Re_p . En fonction de la gamme d'écoulement, les corrélations présentées ci-dessous sont proposées dans la littérature dans le cas de gouttes sphériques.

$$C_D = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} & \text{pour } Re_p < 0.2 \\ \frac{24}{Re_p} (1 + 0.187 Re_p) & \text{pour } 0.2 < Re_p < 2.0 \\ \frac{24}{Re_p} (1 + 0.110 Re_p^{0.810}) & \text{pour } 2 < Re_p < 20 \\ \frac{24}{Re_p} (1 + 0.189 Re_p^{0.62}) & \text{pour } 20 < Re_p < 200 \\ \frac{24}{Re_p} + \frac{6}{1 + \sqrt{Re_p}} + 0.4 & \text{pour } Re_p > 200 \end{cases} \quad \text{Equation II-27}$$

Notons également que le coefficient de trainée est influencé par la forme de la goutte, sphérique ou aplatie, comme cela a déjà été évoqué précédemment (cf. Equation II-24). Certains auteurs [184, 186] ont proposé des facteurs de correction au coefficient de traînée pour tenir compte des spécificités rencontrées dans le cas des écoulements plasmas. Trois effets caractéristiques du milieu plasma sont généralement considérés, à savoir les forts gradients de température dans la couche limite thermique entourant la particule, le phénomène d'évaporation et l'effet Knudsen (Equation II-28).

$$C_D = C_{D,f} \times f_{CL} \times f_{vap} \times f_{Kn} \quad \text{Equation II-28}$$

Avec C_D : coefficient de traînée modifié

$C_{D,f}$: coefficient de traînée calculé à la température du film T_f en utilisant les corrélations présentées précédemment (Equation II-27)

f_{CL} : facteur de correction tenant compte du gradient thermique dans la couche limite

f_{vap} : facteur de correction tenant compte des phénomènes d'évaporation

f_{Kn} : facteur de correction tenant compte de l'effet Knudsen.

Cependant, l'effet de non-continuité (Knudsen) est à considérer uniquement lorsque le libre parcours moyen des molécules de gaz λ_m cesse d'être négligeable devant la taille des

particules [146, 187, 188]. Certaines études [146, 189] ont montré que, dans les conditions de projection plasma, les effets de non-continuité peuvent être négligés dans le cas de particules de diamètres supérieurs à 10 μ m.

Une des difficultés dans ces corrélations concerne la définition de la température du film T_f à laquelle sont calculées les propriétés du plasma. *Sayegh et Gauvin* [190] suggèrent une température de référence $T_{0.19}$ définie de la façon suivante : $T_{0.19} = T_s + 0.19(T_\infty - T_s)$. *Lewis et Gauvin* [184] privilégient l'utilisation de la moyenne arithmétique au niveau de la couche limite : $T_f = \frac{(T_\infty + T_{p,s})}{2}$, tandis que *Vardelle et al* [191] utilisent les propriétés du plasma intégrées à travers la couche limite afin de tenir compte des forts gradients de température:

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{T_\infty - T_p} \int_{T_p}^{T_\infty} \varphi(T) dT.$$

Dans le Tableau 15 sont présentées les principales corrélations proposées dans la littérature pour le coefficient de traînée. Il est à noter que le choix de ces corrélations est peu justifié et les mesures expérimentales ne permettent pas de les départager. *Pfender* [189] a calculé le coefficient de traînée avec et sans correction dans le cas d'un écoulement plasma autour d'une sphère et a montré des écarts importants en fonction de la corrélation considérée, atteignant dans certains cas jusqu'à 25% d'écart.

Tableau 15 : Coefficients de traînée en milieu plasma proposés par différents auteurs

Facteurs	Auteurs	Corrélations de coefficient de traînée
f_{CL}	<i>Lewis et Gauvin</i> [184]	$C_D = C_{D,f} \left(\frac{v_f}{v_\infty} \right)^{0.15}$
	<i>Lee et al</i> [192]	$C_D = C_{D,f} \left(\frac{\rho_\infty \mu_\infty}{\rho_f \mu_f} \right)^{-0.45}$
f_{vap}	<i>Chen et al</i> [186]	$f_{vap} = \frac{\dot{q}_{vap} C_{p,f}}{\pi d_p \lambda_f} \left/ \exp \left\{ \frac{\dot{q}_{vap} C_{p,f}}{\pi d_p \lambda_i} \right\} - 1 \right.$

II.4.2. Transfert de Chaleur & Matière

En dehors des transferts de quantité de mouvement, la particule de bio-huile est également soumise à un flux chaud de plasma conduisant à des transferts intenses de chaleur (de l'ordre de 10^8 W.m^{-2}) et de matière entre les deux fluides.

D'un point de vue thermique, la goutte reçoit de l'énergie du milieu plasma environnant générant des transferts de matière de la goutte vers le milieu plasma, liés à l'évaporation des composés volatils de l'huile. Un schéma illustratif des mécanismes impliqués dans les transferts de chaleur et de matière du plasma vers la goutte est présenté sur la Figure 20.

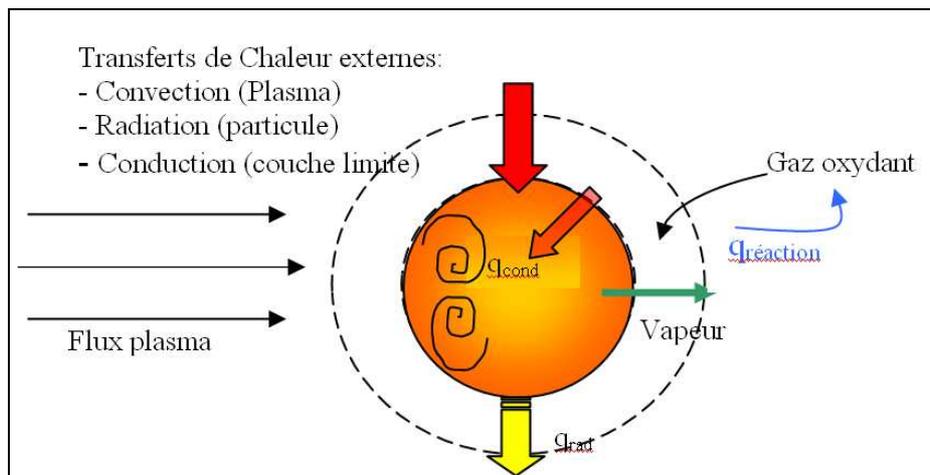


Figure 20 : Représentation schématique des transferts de chaleur et de matière entre le milieu plasma et une goutte d'huile de pyrolyse

La phénoménologie des transferts de chaleur et de matière peut être décrite comme une succession de différentes étapes, fonction de la température de la goutte, depuis le chauffage de la particule jusqu'à son évaporation [183, 193-195] :

- Dans un premier temps, la goutte est chauffée (par conduction, convection et rayonnement) de sa température initiale à une température dite de vaporisation T_{vap} ,
- A partir de cette température, le phénomène de vaporisation ne peut plus être négligé. Par conséquent, la goutte commence à s'évaporer. Elle est en général supposée être à l'équilibre thermodynamique de telle sorte que la pression de vapeur soit égale à la pression de vapeur saturante à la température considérée, comprise entre T_{vap} et T_{eb} . L'étape de vaporisation est conditionnée par les transferts de matière entre la goutte et le milieu environnant au travers de la couche limite de vapeur, phénomène régi par le gradient de concentration au sein de cette même couche limite,

- Pour des températures supérieures à la température d'ébullition, la goutte s'évapore à température constante T_{eb} . Une fois cette étape terminée, et dans l'hypothèse d'un liquide composé d'espèces volatiles, le milieu est alors constitué d'une unique phase gaz.

Pfender et al [189] ont montré que, dans le cas de particules de tungstène de 200 μ m injectées dans un écoulement plasma ($T \approx 14000$ K), le transfert de matière est régi principalement par le phénomène de vaporisation, la quantité de matière volatilisée lors de l'étape d'évaporation étant négligeable. Ce constat, valable pour des particules à haut point d'ébullition ($\approx 2500^\circ$ C), peut être différent dans le cas de cette étude pour laquelle les produits organiques considérés sont caractérisés par de faible température d'ébullition (30 – 450 $^\circ$ C).

Les phénomènes physiques impliqués dans le chauffage de la goutte de bio-huile immergée dans un milieu plasma sont détaillés par la suite.

II.4.2.1. Phénoménologie des transferts de chaleur

D'un point de vue thermique, deux types de transferts de chaleur peuvent être considérés.

(i) Le transfert externe est réalisé par convection, rayonnement et conduction depuis le milieu environnant plasma vers la surface de la goutte. Dans le cas spécifique de particules céramiques immergées dans un écoulement plasma, des études [196, 197] ont montré que celles-ci sont chauffées principalement par conduction au travers de la couche limite de vapeur entourant la particule [99]. La convection représente entre 10 et 20% du transfert de chaleur, tandis que l'apport par rayonnement du plasma est en général négligeable pour des températures inférieures à 12000K (cf. Figure 21).

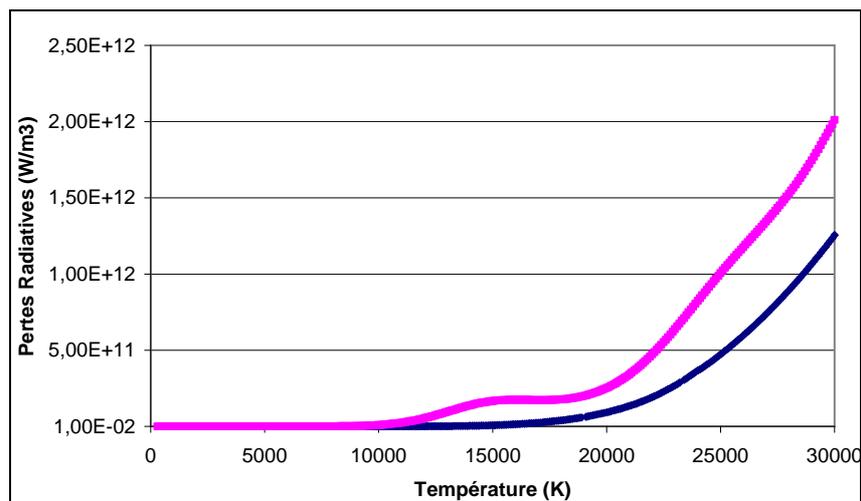


Figure 21 : Pertes volumiques radiatives pour un plasma d'argon (Courbe bleue) et un mélange Ar-H₂ (25%) (Courbe rose) [99]

Le nombre adimensionnel de Nusselt permet de caractériser le mécanisme limitant dans le transfert de chaleur externe. Il est défini comme le rapport des résistances au transfert de chaleur par conduction et par convection, selon la relation suivante : $Nu = \frac{h_T d_p}{\lambda_g}$. Des

corrélations empiriques ou semi-empiriques permettent de l'exprimer comme une fonction du nombre de Reynolds et de Prandtl et de calculer ainsi le coefficient de transfert thermique h_T intervenant dans l'expression du flux de chaleur associé (cf. Tableau 18). La corrélation la plus utilisée pour des particules sphériques ou des gouttes est celle de Ranz-Marshall [198] définie par l'Equation II-29:

$$Nu = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \quad \text{Equation II-29}$$

Cette équation est valable pour $1 < Re_p Pr^{2/3} < 5 \times 10^4$. Des corrections sont parfois apportées à cette corrélation, développée pour des écoulements gazeux « conventionnels », et ceci afin de tenir compte des spécificités de l'écoulement plasma (cf. II.4.1).

Tableau 16 : Corrélations empiriques utilisées pour le calcul du Nusselt [199]

Auteurs	Expression du Nusselt	Domaine de Validité
<i>Lewis et Gauvin</i> [184]	$Nu = \left(2 + 0.515 Re_p^{1/2} \left(\frac{v_f}{v_\infty}\right)^{0.15}\right) \quad (1)$	T < 11600 K
<i>Sayegh et Gauvin</i> [190]	$Nu = 2f_0 + 0.473 Pr^m Re_{0.19}^{0.552}$ $T_{0.19} = T_p + 0.19(T_\infty - T_p)$ $f_0 = \frac{\left[1 - \left(\frac{T_p}{T_\infty}\right)^{1+x}\right]}{\left[(1+x)\left(1 - \frac{T_p}{T_\infty}\right)\left(\frac{T_p}{T_\infty}\right)^x\right]}$ $m = 0.78 Re_{0.19}^{-0.145}, Pr = 0.672, x = 0.8 \text{ pour Ar}$	T < 5000K
<i>Lee, Hsu et Pfender</i> [192]	$Nu = \left(2 + 0.6 Re_p^{1/2} Pr^{1/3} \left(\frac{\rho_\infty \mu_\infty}{\rho_p \mu_p}\right)^{0.6} \left(\frac{cp_\infty}{cp_p}\right)^{0.38}\right) \quad (3)$	T < 16000K
<i>Vardelle et al</i> [191]	$Nu_{avg} = \left(2 + 0.514 Re_{avg}^{1/2}\right) = \frac{hd_p}{\bar{\lambda}}$ $Re_{avg} = \frac{\bar{\rho} U d_p}{\bar{\mu}} \quad \bar{\phi} = \frac{1}{(T_\infty - T_p)} \int_{T_p}^{T_\infty} \phi dT$	T < 12500 K Ar-H ₂ N ₂ -H ₂

Young et al [199] ont dressé un ensemble de corrélations établies en milieu plasma. Elles sont présentées dans le Tableau 16. Pour des températures inférieures à 9000K, *Young et al [199]* ont montré que l'ensemble de ces corrélations conduisent sensiblement aux mêmes valeurs en termes de coefficient de transfert h_T . Au-delà, les écarts se creusent et les mesures expérimentales ne permettent pas de les départager.

(ii) Le transfert interne a lieu depuis l'interface plasma –goutte jusqu'au cœur de la goutte par des phénomènes de conduction et/ou de convection au sein du liquide. La gouttelette étant soumise à un flux gazeux haute vitesse, des mouvements de recirculation internes peuvent en effet avoir lieu et conduire à une homogénéisation de la température ainsi que la concentration au sein de la goutte [183]. Le nombre de Biot thermique est généralement utilisé pour comparer les transferts thermiques internes par conduction et externe par convection selon

l'expression suivante : $Bi_T = \frac{h_T d_p}{\lambda_l}$. Si sa valeur est inférieure à 0.1, il est généralement

admis que le transfert interne peut être négligé et par conséquent, la particule est considérée comme isotherme. Cependant, dans le cas d'écoulement plasma, *Bourdin et al [196]* ont montré que la conduction interne doit être prise en compte dès lors que le nombre de Biot, défini avec la conductivité thermique moyenne intégrée du plasma et de celle du matériau est supérieur à 0,02, du fait des gradients importants de température dans la couche limite entourant la particule, spécificités des écoulements plasma thermiques.

Dans notre étude, les calculs des nombres de Nusselt et de Biot, correspondant à nos conditions seront présentés par la suite afin de définir les mécanismes limitant dans le transfert de chaleur. Le détail de ces calculs est reporté en ANNEXE 3 : Calcul des temps caractéristiques.

II.4.2.2. Phénoménologie des transferts de matière

De la même façon que pour les transferts de chaleur, il convient de distinguer les transferts de matière externe et interne décrits par la suite.

(i) Le transfert externe se fait à la fois par diffusion et par convection. Il est caractérisé par le nombre adimensionnel de Sherwood, analogue au nombre de Nusselt qui permet de comparer

ces deux processus: $Sh = \frac{h_m d_p}{D_g} = f(Re, Sc)$. La corrélation de Ranz-Marshall s'exprime

selon la relation suivante :

$$Sh = 2 + 0.6 Re_p^{1/2} Sc^{1/3} \quad \text{Equation II-30}$$

Où Sc correspond au nombre de Schmidt, également parfois désigné sous le terme de nombre

de Prandtl massique. Il est défini par la relation suivante : $Sc = \frac{\nu_f}{D_f}$. Contrairement aux

transferts thermiques, aucune correction n'a été identifiée dans la littérature pour tenir compte des spécificités du milieu plasma. En revanche, des facteurs correctifs sont proposés [195] afin de tenir compte de l'effet du nuage de vapeur entourant la particule sur les transferts de chaleur (Nusselt) et de matière (Sherwood). Ils font intervenir le nombre de Spalding B_M , qui permet de tenir compte des gradients de concentration au travers de la couche limite. Celui-ci est défini par le rapport suivant :

$$B_M = \frac{Y_{vs} - Y_{v\infty}}{1 - Y_{vs}}. \quad \text{Equation II-31}$$

Où Y_{vs} et $Y_{v\infty}$ correspondent respectivement à la fraction massique de vapeur à la surface de la particule, généralement considérée à l'équilibre thermodynamique (soit $Y_{v,s} = Y_{sat,s}$) et dans l'écoulement plasma.

(ii) Le transfert interne. On considère généralement le nombre de Biot massique, égal à

$Bi_m = \frac{h_m d_p}{D_l}$ qui permet de comparer les résistances au transfert de matière interne par

diffusion et externe par convection. Des phénomènes de convection interne, générés par la contrainte de cisaillement du plasma haute vitesse sur la goutte peuvent également conduire à une homogénéisation des propriétés au sein de la goutte et à une amélioration des transferts de matière entre les phases liquide et gaz à l'interface [183].

L'ensemble de la description phénoménologique proposée jusqu'à présent repose implicitement sur l'hypothèse d'un composé mono-constituant. Cependant, il est à noter que, les huiles de pyrolyse sont constituées de nombreux composés de volatilités différentes et des transferts de matière brutaux, désignés sous le terme de micro-explosion, ont été observés par *Wornat et al* [200] lors de l'étude de la combustion de gouttelettes de bio-huile dans un mélange gazeux $H_2/CH_4/O_2/N_2$, comme illustré sur la Figure 22. Selon *Law* [183], l'évaporation massive des espèces volatiles de type eau, acide acétique, méthanol etc... conduit à la formation de poches de vapeur, emprisonnées au sein de la goutte tandis que les espèces moins volatiles migrent vers l'extérieur de la goutte et forment une enveloppe liquide entre les espèces volatiles et la phase gazeuse. Lorsque la pression exercée par les poches de

gaz devient supérieure à la tension de surface de la goutte, on assiste à la micro-explosion de la goutte.

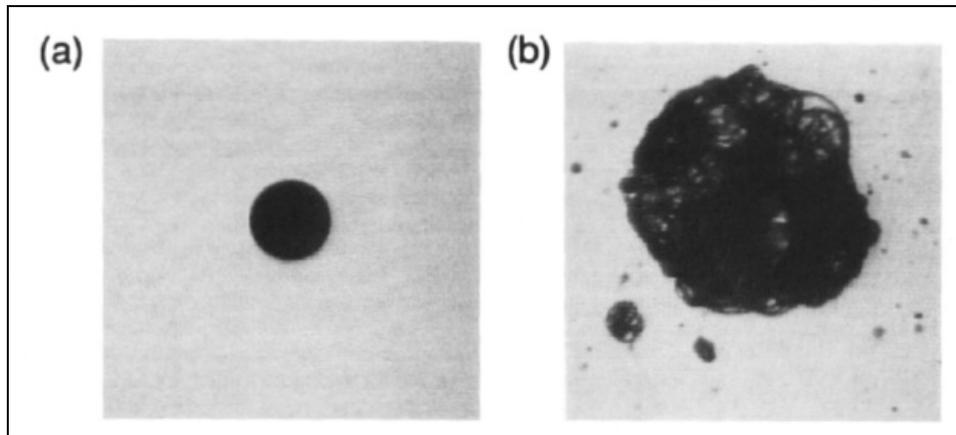


Figure 22 : Phénomènes de micro-explosion (cf. Image b) observés par *Wornat et al* [200] lors de la combustion à 1600K de gouttes d'huile de pyrolyse de 320 μ m.

II.4.3. Modélisation des transferts plasma-particule

En se basant sur la phénoménologie présentée précédemment, cette partie vise à résumer les principales équations qui régissent les transferts plasma-particule dans les études numériques [123, 125, 193]. Celles-ci sont présentées dans le Tableau 17 et le Tableau 18.

Tableau 17 : Equations principales impliquées dans les transferts plasma-particule

Transfert de quantité de mouvement		
Déplacement de la goutte	$m_p \frac{dv_p}{dt} = F_D + F_g + F_{autres}$	Equation II-32
Transfert de chaleur		
Chauffage de la goutte jusqu'à $T_{éb}$	$m_p C_p \frac{dT}{dt} = P_{plasma} - P_{rad} - P_{vap}$	Equation II-33
Evaporation de la goutte	$m_p C_p \frac{dT}{dt} = P_{plasma} - P_{rad} - P_{eb}$	Equation II-34

Tableau 18 : Lois des transferts plasma - particule

Force de traînée	$F_D = \frac{18\mu_d}{\rho_d d_d^2} \frac{C_D Re_p}{24} \times U$	Equation II-35
Force de gravité	$F_g = g \frac{(\rho_l - \rho_g)}{\rho_l}$	Equation II-36
Autres Forces	Thermophorèse, Force de Basset...	

Flux de chaleur externe reçu du milieu plasma par conduction –convection	$P_{plasma} = h_T \cdot S_p \cdot \Delta T$ avec $Nu = \frac{h_T d_p}{\lambda_g} = f(Re_p, Pr)$	Equation II-37
Flux de chaleur perdu par radiation	$P_{rad} = \varepsilon \cdot \sigma \cdot T_p^4 \cdot S_p$	Equation II-38
Flux de chaleur perdu lors de l'évaporation de la goutte	$P_{vap} = \Delta H_{vap} \cdot \dot{q}_{vap}$	Equation II-39
Flux de chaleur perdu lors de l'ébullition	$P_{\dot{e}b} = \Delta H_{\dot{e}b} \cdot \dot{q}_{\dot{e}b}$ Avec $Sh = \frac{h_m d_p}{D_g} = f(Re, Sc)$	Equation II-40

La prise en compte d'un gradient de température au sein de la goutte sera fonction du résultat du calcul du nombre de Biot thermique présenté en ANNEXE 3 : Calcul des temps caractéristiques.

L'expression des flux de matière \dot{q}_{vap} et $\dot{q}_{\dot{e}b}$, liés respectivement aux étapes d'évaporation et d'ébullition peuvent s'exprimer de différentes façons selon la complexité du modèle considéré. Le type de modèles utilisés dans cette étude pour décrire les transferts de chaleur et de matière repose sur l'analyse d'une goutte isolée dans un milieu stagnant à laquelle est ajoutée des corrections via l'introduction de nombres adimensionnels pour tenir compte du phénomène de convection.

Faeth [194] et Sazhin [195] ont proposé une synthèse bibliographique des principaux modèles rencontrés dans la littérature. La plupart des modèles d'évaporation reposent sur les hypothèses suivantes:

- La goutte est constituée d'un liquide pur et possède une géométrie sphérique,
- L'écoulement gazeux autour de la particule est quasi-permanent et ces propriétés physico-chimiques sont uniformes,
- La pression autour de la goutte est uniforme,
- L'équilibre liquide / vapeur à la surface de la goutte est atteint.

Le modèle le plus simple est celui pour lequel la vitesse d'évaporation est contrôlée uniquement par la diffusion de la matière à travers la couche limite selon l'expression suivante :

$$\dot{q}_{vap} = h_m \cdot S \cdot M_i \cdot \Delta C_i \quad \text{Equation II-41}$$

Une amélioration de ce modèle, permettant de tenir compte de l'effet de la convection de l'écoulement sur l'évaporation de la goutte a été proposée par *Abramzon et al* [201](cf. Equation II-42). Ce modèle fait apparaître le nombre de Spalding massique (B_M), défini par l'Equation II-31.

$$\dot{q}_{vap} = \pi \cdot d_p \cdot \left(\bar{\rho} D \right)_f \cdot \ln(1 + B_M) \cdot Sh \quad \text{Equation II-42}$$

Dans la plupart des études s'intéressant aux transferts plasma-particule [193, 202, 203], l'étape de vaporisation est généralement considérée comme contrôlée par la diffusion externe de la vapeur à travers la couche limite entourant la particule selon l'Equation II-42. Cependant dès lors que la fraction de vapeur à l'interface tend vers 1, i.e. lorsque la température de la particule se rapproche de la température d'ébullition, il est généralement considéré que le transfert de chaleur à travers la couche limite devient le phénomène physique limitant. C'est pourquoi, certains modèles considèrent l'Equation II-43 afin de tenir compte du caractère limitant des transferts de chaleur :

$$\dot{q}_{eb} = \min \left\{ \pi \cdot d_p \cdot \left(\bar{\rho} D \right)_f \cdot \ln(1 + B_M) \cdot Sh; \frac{P_{reçu}}{\Delta H_{vap}(T_p)} \right\} \quad \text{Equation II-43}$$

Afin de tenir compte du caractère « multi-composants » de certains produits, des modèles basés sur une approche dite « thermodynamique continue » ont été développés. Ceux-ci reposent sur la résolution des mêmes équations mathématiques que les modèles classiques. En revanche, le large panel de composés chimiques est décrit par la définition de plusieurs familles présentant des propriétés similaires au travers de fonctions de densité de probabilité (cf. Figure 23) plutôt que par les propriétés d'un grand nombre de composés individuels.

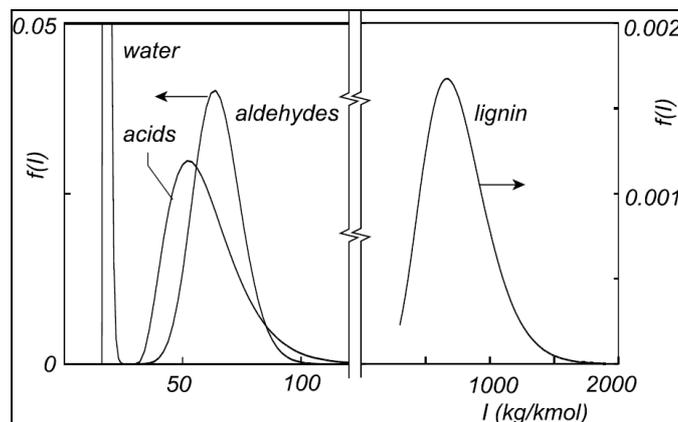


Figure 23 : Fonctions de distribution proposée par *Hallett et al* [204] pour simuler la composition d'une huile de pyrolyse

Développé initialement pour l'étude de la combustion de produits pétroliers [183, 205, 206], ce type de modèle a été transposé au cas des huiles de pyrolyse par *Hallet et al* [204] pour lequel quatre fonctions de distribution (cf. Figure 23) ont été utilisées pour décrire les quatre familles chimiques (acides, aldéhydes/cétones, eau et lignine pyrolytique) supposées simulées l'huile de pyrolyse.

II.5. Cinétiques réactionnelles de pyro-gazéification

A présent, nous allons aborder la dernière étape impliquée dans le procédé de pyro-gazéification d'une huile de pyrolyse par un plasma thermique, à savoir la transformation chimique de l'huile à proprement parlé, ou plus exactement la conversion des vapeurs et des résidus solides issus de son évaporation en gaz de synthèse. Il s'avère qu'en dehors des études présentées au chapitre I.2, aucune autre référence bibliographique portant sur la gazéification de biomasse par plasma thermique n'a été répertoriée. A notre connaissance, il n'existe à ce jour aucun mécanisme réactionnel de pyro-gazéification de biomasse en milieu plasma thermique. Face à ce manque d'information, il s'agit au travers des données de la littérature (i) de dresser un panorama des démarches utilisées en milieu plasma pour modéliser les cinétiques réactionnelles et (ii) d'identifier quels modèles et mécanismes réactionnels sont utilisés pour décrire la pyro-gazéification de biomasse par des procédés classiques non-plasma.

II.5.1. Revue des études cinétiques en milieu plasma

D'un point de vue réactionnel, la spécificité d'un milieu plasma thermique est liée aux températures élevées rencontrées, auxquelles des espèces ionisées (ions, électrons) et radicalaires sont présentes et peuvent jouer un rôle dans les processus chimiques. Les cinétiques réactionnelles au sein du dard plasma peuvent en effet être influencées à la fois par un paramètre essentiel rencontré dans les problèmes de cinétique classique qu'est la température, dont l'influence est désignée sous le terme d'effet « thermique » par différence à l'effet dit « chimique » lié à la présence d'espèces actives qui peuvent accélérer les cinétiques chimiques. Des études mettant en œuvre des plasmas froids ont en effet mis en évidence le rôle des espèces radicalaires dans la destruction de molécules organiques [207-210]. *Nair et al* [208, 209] se sont plus particulièrement intéressés à l'élimination de goudrons* (naphtalène, toluène, phénol) en utilisant une décharge couronne de composition proche de celle d'un gaz

de synthèse en sortie de gazéifieur. A 200°C, ils ont observé une élimination d'environ 95% des goudrons introduits initialement, grâce uniquement à l'effet chimique des radicaux O. Dans le cas des plasmas thermiques, cet effet chimique n'est pas mis en évidence directement du fait de l'effet couplé et prépondérant de la température. Par conséquent, des outils de diagnostic type OES (Optical Emission Spectroscopy) sont utilisés afin de caractériser la composition du dard plasma. Lors de l'étude de la gazéification de charbon par un plasma d'arc d'argon, *He et al* [211, 212] ont ainsi pu corréliser l'intensité des pics associés aux radicaux OH, O, C... à la concentration en gaz permanents CO, CO₂, H₂ etc... Face à la complexité des processus chimiques impliqués dans les procédés plasma, différentes démarches sont proposées dans la littérature afin de prendre en compte les effets conjugués de la température et des espèces radicalaires.

Tout d'abord, certains auteurs [207-209, 213, 214] s'attachent à décrire de façon quasi élémentaire l'ensemble des réactions mises en jeu dans la conversion chimique en milieu plasma. Cette démarche est particulièrement utilisée dans le domaine des plasmas froids pour lesquels le seul effet chimique est responsable de la dégradation. Ces modèles prennent en compte un grand nombre d'espèces, telles que les espèces neutres mais également les espèces chargées, radicalaires voir même excitées et conduisent à l'obtention de mécanismes réactionnels complexes où l'ensemble des interactions entre les différentes espèces est considéré. A titre illustratif, on peut citer les travaux de *Eichwald et al* [207] portant sur la modélisation des cinétiques impliquées dans l'élimination d'oxydes d'azote par décharge couronne dans un gaz vecteur constitué d'un mélange {N₂, O₂, CO₂, H₂O}. Au total, le modèle chimique considère 287 mécanismes élémentaires impliquant 39 espèces chimiques. De la même façon, la cinétique de dégradation du naphtalène dans une décharge couronne a été modélisée en considérant 20 espèces et 121 réactions [208, 209].

Du fait de la complexité de ces modèles, la plupart d'entre eux sont des modèles 0D ou 1D qui ne considèrent pas les interactions hydrodynamiques avec l'écoulement. Dans le cas des plasmas non-thermiques où les gradients de vitesses, de températures ainsi que les phénomènes de turbulence sont, en général, moins intenses qu'en plasma thermique (cf. II.2), cette démarche est généralement privilégiée. En revanche dans le cas des plasmas thermiques, il est difficile de découpler la thermohydraulique de la cinétique chimique. Par conséquent l'utilisation de tels mécanismes est rendue difficile dans des codes de calcul type CFD. Cette difficulté peut être illustrée au travers des travaux de *Murphy et al* [31, 215] qui se sont intéressés à la modélisation de la destruction des composés nuisibles à la couche d'ozone par

un plasma thermique d'argon. Trois approches différentes de modélisation, résumées dans le Tableau 19, ont été mises en œuvre pour rendre compte des processus chimiques et comparer ces approches.

Tableau 19 : Approches de modélisation des processus chimiques en plasma thermique proposées par *Murphy et al* [31]

Approche	Caractéristiques	Avantages / Inconvénients
(i) Modèle détaillé	Modèle 1D (47 espèces / 139 réactions)	-Prise en compte des espèces actives -Description fine et outil d'aide à la compréhension des mécanismes réactionnels -Non prise en compte de l'hydrodynamique sur les processus chimiques (turbulence / diffusion ...)
(ii) Equilibre thermodynamique	Composition calculée à l'équilibre thermodynamique	-Modèle simple à mettre en œuvre permettant d'accéder de façon qualitative aux performances du procédé -Compatible avec des calculs CFD -Mauvaise prédiction de la composition des gaz en sortie car l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint (T faibles entre 300 et 1500K)
(iii) Modèle simplifié	Modèle 2D (23 espèces / 42 réactions)	Modèle intermédiaire entre (i) et (ii) avec prise en compte de l'hydrodynamique

Cette étude a mis en évidence la nécessité de prendre en compte l'hydrodynamique de l'écoulement pour représenter les phénomènes de diffusion et de turbulence, non négligeables dans les processus chimiques. Pour une modélisation de type CFD, *Murphy et al* [31] ont alors utilisé un schéma réactionnel « simplifié », considérant 23 espèces et 42 réactions, compromis entre d'une part une approche cinétique très détaillée et d'autre part des calculs à l'équilibre thermodynamique trop simplistes. La même approche a été mise en œuvre par *He et al* [211, 212] lors de l'étude de la gazéification de charbon dans un plasma thermique d'argon. Sur la base d'analyses expérimentales par OES, un mécanisme réactionnel constitué de 24 réactions faisant apparaître le rôle des espèces radicalaires types O, OH, CH... dans la conversion du charbon a été proposé.

Enfin certains auteurs [216-218] ont recours à une démarche encore plus simplifiée, basée sur des modèles empiriques faisant appel à des lois d'Arrhenius globales. La difficulté de cette démarche réside généralement dans la non-validation des lois cinétiques pour des conditions plasma. Ce type de démarche a été notamment mise en œuvre par *Hrabrovsky et al* [217] pour modéliser la gazéification de particules de bois en milieu plasma. En effet, étant donné l'absence de schémas réactionnels et de données cinétiques pour décrire ce processus, une

unique loi cinétique de type Arrhenius, obtenue dans des conditions non plasma pour de la lignine, a été utilisée. Cependant, sur la base de mesures expérimentales de la décomposition de méthane en milieu plasma (thermique et non-thermique), *Drost et al* [219] ont obtenu une décroissance linéaire au cours du temps du logarithme de la concentration en méthane, conformément à un modèle cinétique d'ordre 1 du type $r = k \times [CH_4]$.

II.5.2. Modèles cinétiques de gazéification de biomasse

II.5.2.1. Pyro-gazéification de bio-huile

Avant toute chose, il est à noter que les études de conversion d'huile de pyrolyse sont peu nombreuses et ont lieu, pour la plupart à des températures ne dépassant pas les 1000°C en présence de catalyseurs. Le seul modèle cinétique, présenté Figure 24, de conversion d'huile de pyrolyse identifié dans la littérature est celui de *Adjaye et al* [220, 221] qui se sont intéressés à la conversion d'huile de pyrolyse en présence de catalyseur à faible température ($330 < T < 410^\circ\text{C}$).

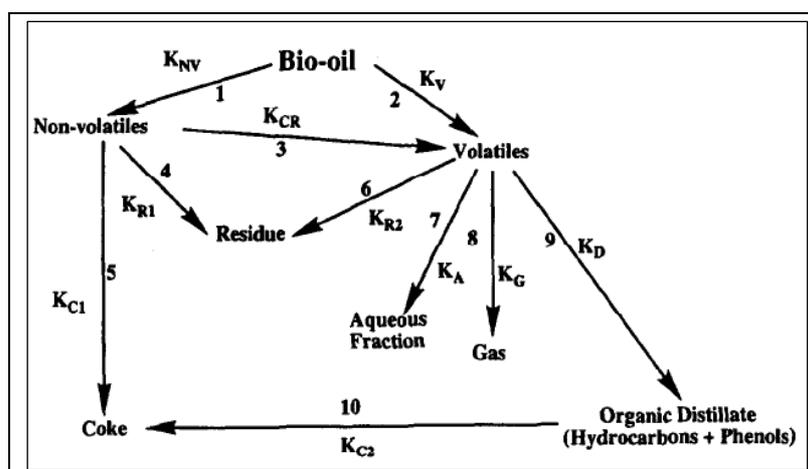


Figure 24 : Schéma réactionnel de conversion d'huile de pyrolyse (*Adjaye et al* [220, 221])

Bien que les conditions opératoires soient très éloignées des nôtres, la démarche qu'ils proposent est intéressante. En effet, pour simplifier l'étude cinétique, ils ont travaillé dans un premier temps sur des molécules modèles sélectionnées de telle sorte à représenter les différentes familles chimiques constitutives de l'huile de pyrolyse (acide, ester, alcool etc... cf. II.1) puis sur la fraction volatile et enfin sur l'huile de pyrolyse réelle. Cette démarche les a conduits à proposer un mécanisme réactionnel (cf. Figure 24) dont les paramètres cinétiques

des lois d'Arrhenius (énergie d'activation, constante pré exponentielle) ont été déterminés par minimisation des écarts entre les résultats du modèle et de l'expérimentation.

La démarche proposée par *Adjaye et al* [220, 221], visant à simplifier l'étude cinétique des huiles de pyrolyse en considérant dans une première étape des molécules modèles, a été mise en œuvre dans de nombreuses études expérimentales dont une synthèse est proposée dans le Tableau 20. L'acide acétique s'avère être la molécule modèle la plus largement étudiée pour représenter la fraction aqueuse et ceci essentiellement du fait de sa relative forte proportion au sein des huiles (cf. ANNEXE 2 : Analyse quantitative des huiles de pyrolyse).

Tableau 20 : Synthèse des études expérimentales reposant sur la définition de molécules modèles représentatives de l'huile de pyrolyse

Auteurs	Molécule Modèle	Conditions opératoires de l'étude
<i>Adjaye</i> [220, 221]	Acide Propanoïque, 4-méthyl-cyclopropanol, methoxybenzène, phénol...	Conversion avec un catalyseur HZSM-5, $330 < T < 410^{\circ}\text{C}$
<i>Basiagannis</i> [222]	Acide Acétique	Vaporéformage en présence de catalyseurs Ru/Mg/Al ₂ O ₃ , $550 < T < 800^{\circ}\text{C}$
<i>Galdamez</i> [223]	Acide Acétique	Vaporéformage en présence de catalyseurs Ni-Al, $450 < T < 700^{\circ}\text{C}$
<i>Takanabe</i> [224]	Acide Acétique	Vaporéformage en présence de catalyseurs Pt/ZrO ₂ , $T=450^{\circ}\text{C}$
<i>Vagia</i> [225]	Acide Acétique, Acétone, Ethylène Glycol	Calculs thermodynamiques : $127 < T < 1027^{\circ}\text{C}$; $1 < P < 20$ atm
<i>Wang</i> [226]	Acide Acétique, Hydroxyacétaldéhyde	Vaporéformage en présence de catalyseurs Ni/CuO/ZuO/Al ₂ O ₃ , $300 < T < 700^{\circ}\text{C}$
<i>Kechagiopoulos</i> [227]	Acide Acétique, Acétone, Ethylène Glycol	Vaporéformage en lit fixe avec catalyseur Ni, $T = 600^{\circ}\text{C}$
<i>Yamakasi</i> [228]	Acide Acétique	Vaporéformage en présence de catalyseurs Ru/ZrO ₂ , $T = 400^{\circ}\text{C}$

Le même type de démarche a été adopté par *Branca et al* [229] qui ont proposé, en se basant sur des mesures thermogravimétriques réalisées pour différentes bio-huiles en milieu oxydant, un modèle cinétique de dévolatilisation reposant sur la définition mathématique de huit familles chimiques représentatives du comportement global de l'huile.

Au vu des données de la littérature aucun modèle cinétique de conversion de bio-huile correspondant à des conditions d'études similaires aux nôtres n'a encore été proposé. Face à ce manque d'informations, il est intéressant de se tourner vers les études de gazéification de biomasse solide. En effet bien que les phénomènes physiques tels que les transferts de chaleur et de matière diffèrent entre des matrices solide et liquide, il existe une similitude dans les réactions chimiques gaz-gaz et gaz-solide.

II.5.2.2. Modèles de gazéification de biomasse solide

Dans cette partie, il n'est pas question de s'intéresser à l'ensemble des modèles cinétiques proposés dans la littérature, cela ayant déjà fait l'objet de travaux précédents [60, 230], mais d'identifier quelles sont les principales réactions considérées dans les modèles de gazéification de biomasse qui peuvent être utilisées dans cette étude. Lors de la gazéification de particules de biomasse solide, plusieurs étapes réactionnelles sont généralement considérées dans les modèles cinétiques, à savoir : (i) une réaction de pyrolyse primaire conduisant à la production de gaz permanents, d'un résidu solide et de gaz condensables ou goudrons « primaires » (cf. Tableau 1), (ii) une étape de pyrolyse secondaire décrivant la dégradation thermochimique des goudrons primaires en gaz permanents et en goudrons réfractaires, (iii) des réactions homogènes en phase gaz et (iv) des réactions hétérogènes résidu solide-gaz. Dans le cadre de cette étude, seules les trois dernières étapes seront considérées, l'étape de pyrolyse primaire ayant déjà eu lieu lors de la production de la bio-huile.

- **Réactions de pyrolyse secondaire**

Cette étape consiste en la dégradation des goudrons primaires, constitutifs de l'huile de pyrolyse par des réactions de type vapo/ hydro-craquage, de polycondensation, d'oxydation partielle etc... *Di Blasi* [230] et *Nozahic* [14] ont proposé un état de l'art des principaux modèles cinétiques de la littérature. Du fait de la complexité et de la diversité des produits et des cinétiques réactionnelles, des modèles simplifiés sont généralement considérés. En effet, pour la plupart, ces modèles reposent sur des lois d'Arrhenius d'ordre un, considérant une « pseudo-espèce goudrons » réagissant selon une ou deux réactions. Du fait de cette simplification, il existe une grande disparité des constantes cinétiques entre les différentes études. Ainsi l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (A) s'étalent sur une large gamme, respectivement comprise entre 66 - 123 kJ.mol⁻¹ et 4,3 - 10¹¹ s⁻¹. D'autres

auteurs préfèrent considérer des molécules modèles des goudrons tels que le toluène [231], le naphthalène [14, 209] etc... Dans la plupart des modèles CFD de gazéification de biomasse [232-234], le choix de telle ou telle loi cinétique est en général, soit peu justifiée, soit issue de mesures expérimentales spécifiques, soit non prise en compte.

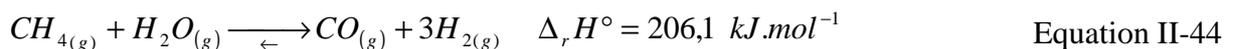
- **Réactions homogènes en phase gaz [14, 232-236]**

En absence d'oxygène, les deux réactions principales généralement considérées en phase gazeuse sont décrites dans l'Equation II-44 et l'Equation II-45. En présence d'oxygène, des réactions de combustion des gaz supplémentaires peuvent avoir lieu mais ne sont pas présentées ici étant donné que seule la vapeur d'eau sera étudiée en tant qu'agent oxydant.

- (i) La réaction de vaporéformage du méthane (cf. Equation II-44)

C'est une réaction endothermique homogène, caractérisée par une cinétique réactionnelle très lente. Les calculs à l'équilibre thermodynamique, obtenus avec le logiciel Prosim, (cf. Figure 25) montrent qu'elle peut avoir lieu dès 630°C et peut être considérée comme totale à partir de 1000°C.

Cependant, *Dupont* [60] a montré que cette réaction est limitée cinétiquement sur la gamme de température 800 – 1000°C pour des temps de séjour de quelques secondes. Des mécanismes cinétiques élémentaires sont proposés dans la littérature pour décrire la réaction de vaporéformage du CH₄ [237]. Dans la majorité des études s'intéressant à la gazéification, la réaction globale proposée ci-dessous (Equation II-44) est en général considérée.



- (ii) La réaction dite de gaz à l'eau (cf. Equation II-45).

C'est une réaction légèrement exothermique et équilibrée. En-dessous de 800°C, elle a lieu préférentiellement dans le sens direct ($\Delta_r G^\circ < 0$, cf. Figure 26). Cependant étant donné les faibles énergies de Gibbs mises en jeu, la réaction est équilibrée.

En s'appuyant sur les données de la littérature, *Dupont* [60] montre que cette réaction peut être considérée comme à l'équilibre thermodynamique dès 1000°C dans les études de gazéification.



Ces deux réactions indépendantes permettent de définir complètement le système gazeux (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , H_2O) [60].

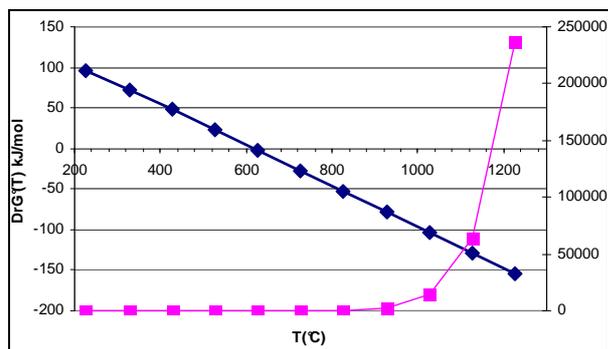


Figure 25 : Energie de Gibbs (courbe bleue) et constante d'équilibre (courbe rose) de la réaction de vaporéformage de méthane

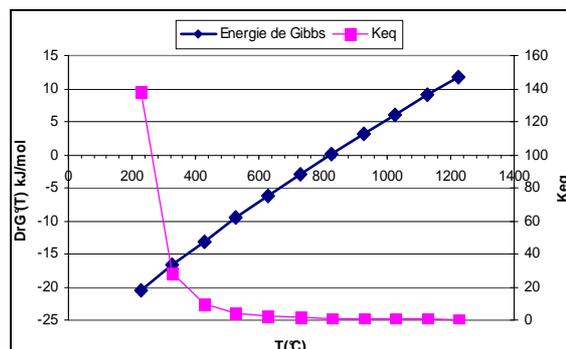
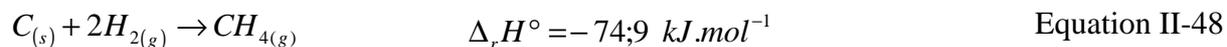
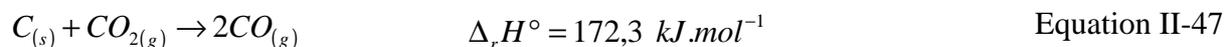


Figure 26 : Energie de Gibbs (courbe bleue) et constante d'équilibre (courbe rose) de la réaction de gaz à l'eau

- **Réactions hétérogènes solide –gaz / Gazéification du résidu solide**

Lors de l'étude de la combustion de gouttes d'huile de pyrolyse, *Wornat et al* [200] ont observé expérimentalement la formation de résidus carbonés de deux types : l'un enrichi en oxygène avec un ratio massique C/O d'environ 4, l'autre composé majoritairement de carbone (C/O \approx 9), ce dernier résultant d'une carbonisation plus poussée. Malgré la complexité chimique du résidu carboné, la plupart des modèles cinétiques l'assimilent généralement à du carbone pur. L'étape de gazéification du résidu peut faire intervenir trois réactions gaz-solide principales à savoir : (i) La vapogazéification du résidu (cf. Equation II-46), (ii) l'équilibre de Boudouard (cf. Equation II-47), et éventuellement (iii) la réaction de méthanation (cf. Equation II-48).



Selon *Laurendeau* [238], la vapogazéification du résidu est trois fois plus rapide que la réaction de Boudouard. La troisième réaction, celle de méthanation, a quant à elle, peu de chance de se produire puisque, toujours selon *Laurendeau* [238], elle est 300 fois moins rapide que la réaction de Boudouard. Par la suite, nous ne considérons donc que la réaction de vapogazéification. C'est une réaction endothermique hétérogène ayant lieu à haute température (800-1400°C). Des calculs réalisés entre 800 et 1000°C pour des particules de

500 μ m [60] ont montré que cette réaction chimique est l'étape limitante dans la conversion de biomasse.

II.6. Conclusions

L'ensemble des données de la littérature présentée dans ce chapitre a permis de dresser un inventaire des données existantes relatives à la problématique de cette étude et de mettre en évidence les points critiques à approfondir pour mener à bien les deux objectifs définis précédemment (cf. 0). L'étude phénoménologique a permis de caractériser les étapes essentielles dans le traitement de la bio-huile au travers de nombres adimensionnels caractéristiques. Un récapitulatif de ces nombres et des propriétés associées est présenté dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Nombres adimensionnels caractéristiques des interactions bio-huile / plasma *

Etape	Nombres adimensionnels	Propriétés physico-chimiques
Injection	M	ρ_l, ρ_g
Fragmentation		
----- Primaire -----	We_g, M, We_l, Oh	$\rho_l, \mu_l, \sigma_l, \rho_g$
----- Secondaire -----	We_g, Oh	
Chauffage / Evaporation		
----- Transfert de chaleur -----	$Nu = f(Re_p, Pr), Bi_T$	λ_l, D_l $\rho_g, \mu_g, \lambda_g, c_{p,g}, D_g$
----- Transfert de masse -----	$Sh = f(Re_p, Sc), Bi_M$	

Un effort particulier sera porté sur l'étude et la caractérisation de la fragmentation et de la cinétique en milieu plasma étant donné le peu d'informations relatives à ces deux étapes. Par la suite, il s'agit de proposer une méthodologie permettant de répondre aux questions suivantes : « Comment qualifier et quantifier l'apport d'un plasma thermique sur la conversion de bio-huile par pyro-gazéification ? » et « Quelle stratégie de modélisation est-il nécessaire de mettre en œuvre pour proposer un modèle numérique, outil d'aide à la caractérisation du procédé ? »

III. Stratégie mise en œuvre

Ce chapitre vise à définir la méthodologie mise en œuvre dans cette étude et à y associer des moyens techniques afin de répondre aux deux objectifs de cette étude, à savoir, comment évaluer l'effet thermique du plasma sur la gazéification de l'huile de pyrolyse et quelle stratégie mettre en place pour développer un modèle numérique du fonctionnement du procédé. Au vu de la revue bibliographique présentée précédemment, deux difficultés principales, liées au manque de données de la littérature, ressortent. Elles concernent (i) la définition et la caractérisation d'un modèle cinétique de conversion de bio-huile en milieu plasma et (ii) la modélisation de l'étape de fragmentation de l'huile de pyrolyse par le dard plasma. Il s'agit donc de proposer une méthodologie expérimentale permettant d'apporter des informations nécessaires pour le développement du modèle numérique et cela d'autant plus que la chimie du milieu plasma – huile de pyrolyse est complexe. La méthodologie numérique sera donc précisée en fonction des besoins, des modèles existants et des phénomènes physico-chimiques prépondérants au travers du calcul des temps caractéristiques du procédé.

De plus, cette partie s'attache à identifier (i) quelles sont les grandeurs d'entrée et de sortie du procédé et (ii) les conditions expérimentales permettant de qualifier et quantifier expérimentalement l'influence de l'effet thermique du plasma sur la conversion de bio-huile.

III.1. Estimation des temps caractéristiques

Un calcul des temps caractéristiques des différentes étapes rencontrées lors du traitement d'une goutte de bio-huile dans un écoulement plasma a été réalisé. L'ensemble des calculs est présenté de façon détaillée en ANNEXE III (cf. p. 277). D'une façon générale, cette démarche, adoptée notamment par *J.Fazilleau* [146] et *C. Dupont* [60], présente l'avantage de déterminer simplement quels sont les phénomènes limitants ou prépondérants dans le procédé. Le raisonnement et les valeurs présentées par la suite ont été déterminés pour des gouttes d'huile de pyrolyse de 50 et 250 μm de diamètre, cette dernière valeur correspondant au diamètre de l'injecteur, et soumises à une vitesse relative de $500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, considérée comme la

vitesse moyenne de l'écoulement plasma au point d'injection. Les résultats sont rassemblés sur la Figure 27. D'autres configurations sont également présentées en ANNEXE III.

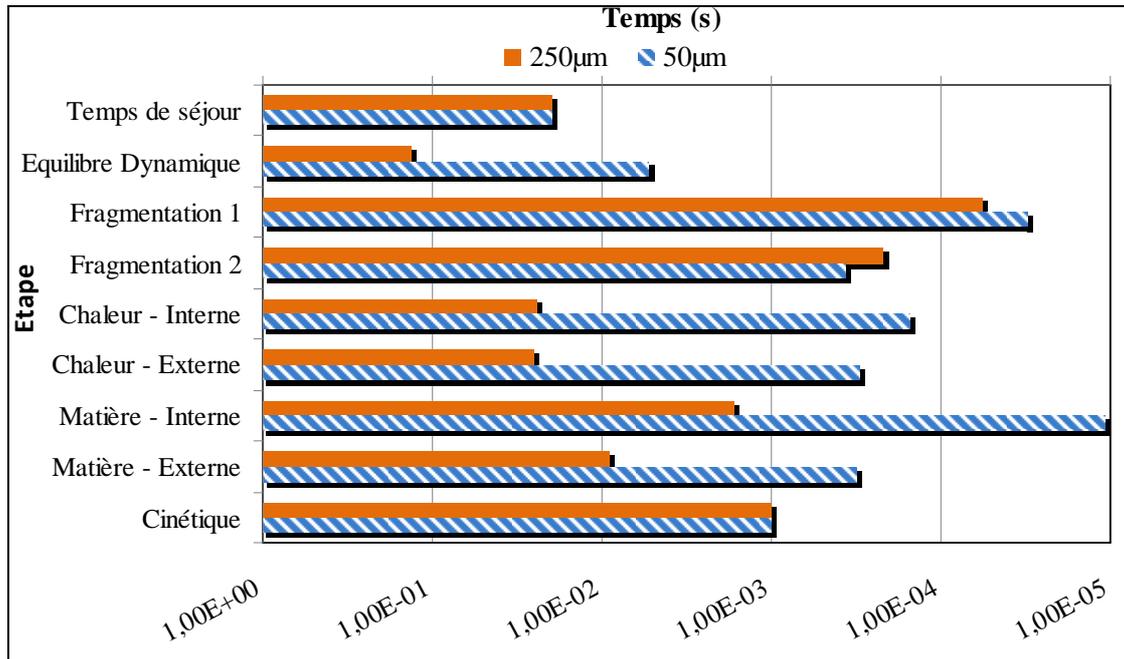


Figure 27 : Temps caractéristiques des étapes subies pour des gouttes de bio-huile de 250µm (orange uni) et 50µm (bleu strié) plongées dans un écoulement plasma avec $U = 500 \text{ m.s}^{-1}$

Au vu de ces calculs, il s'avère que les phénomènes :

- Hydrodynamiques, tels que la fragmentation primaire et secondaire ne sont pas limitants pour le procédé. En effet, ce sont les phénomènes les plus rapides, caractérisés par des temps inférieurs à la milliseconde. Ils ne sont pas limités par la mise à l'équilibre dynamique entre le plasma et la goutte, celle-ci étant environ 1000 fois moins rapide. Ce raisonnement est valable dans la mesure où l'étape d'injection est réalisée correctement, c'est à dire que le jet et les gouttes liquides traversent les zones les plus chaudes du plasma. De plus, le calcul des nombres de Weber liquide et gazeux donne des indications sur les mécanismes de fragmentation, dont les résultats sont présentés dans le Tableau 22.

Tableau 22 : Estimation des mécanismes de fragmentation impliqués dans cette étude

	We_g	We_l	M	Mécanisme associé
Primaire	≈ 30	≈ 472	≈ 16	Fragmentation en Poche (III) ou poche / cisaillement (IV)
Secondaire	184 - 736			Fragmentation par arrachement (IV) ou Catastrophique (V)

La fragmentation secondaire étant caractérisée par des nombres de Weber supérieurs à 100, le modèle Wave serait donc a priori plus approprié pour modéliser ce phénomène (cf. §II.3.2.2).

- Transferts de chaleur et matière. A première vue, les transferts de chaleur interne et externe apparaissent comme les processus limitants du procédé, les temps caractéristiques étant du même ordre de grandeur que le temps de séjour. Cependant, cette constatation doit être pondérée par l'aspect dynamique du problème. En effet, ce raisonnement est valable au début de la fragmentation lorsque les gouttes ont un diamètre de 250 μ m. Mais la fragmentation étant le phénomène le plus rapide, les gouttes atteignent en une centaine de microsecondes un diamètre bien plus faible, estimé à environ 20 μ m. Dans ce cas, les phénomènes de transfert n'apparaissent plus comme les phénomènes limitants. Ils sont en effet caractérisés par des temps inférieurs à la milliseconde, du même ordre de grandeur que le temps caractéristique de la cinétique. Dans ce cas, le temps de séjour des gouttes au sein du plasma peut alors être le facteur limitant du procédé.

Remarque : quelque soit le diamètre de goutte considéré, le nombre de Biot thermique est compris entre 0,5 et 1 ; l'hypothèse d'une goutte isotherme n'est donc pas valide.

- Cinétiques en phase gaz. Elles sont rapides, c'est-à-dire caractérisées par des temps inférieurs à la milliseconde. A défaut de disposer de données relatives à la cinétique de gazéification de biomasse en milieu plasma, ce temps a été estimé en considérant les réactions de craquage et de vapogazéification de méthane (cf. ANNEXE III). En revanche, ne disposant d'aucune donnée concernant la vapogazéification de résidu carboné solide et/ou de goudrons en milieu plasma, il n'est pas possible d'en estimer le temps caractéristique. Cependant, il est à noter que pour des procédés autothermiques travaillant à 1000°C, Dupont [60] montre que cette étape est 10^3 à 10^4 fois plus lente que les réactions homogènes en phase gaz.

Ainsi, la démarche basée sur le calcul des temps caractéristiques est intéressante car elle apporte de manière simple des informations préliminaires utiles pour cette étude. Elle permet notamment de rendre compte de la rapidité et de la nature des mécanismes de fragmentation primaire (Type III ou IV) et secondaire (Type IV ou V). Elle appréhende également la nécessité de prendre en considération le caractère dynamique du procédé dans le modèle numérique, la nature des phénomènes limitants évoluant au cours du temps.

III.2. Méthodologie Numérique

Le travail de modélisation du procédé de gazéification de bio-huile par plasma thermique a été réalisé avec un logiciel commercial de calcul CFD, à savoir le logiciel Fluent. Quatre étapes principales ont été considérées :

1. Le maillage de la géométrie de la torche plasma ou du réacteur selon l'étape considérée,
2. La modélisation de l'écoulement plasma dans la torche ou le réacteur,
3. La modélisation de l'interaction plasma-liquide,
4. La modélisation des cinétiques réactionnelles,

Ces trois dernières étapes sont détaillées par la suite en termes de conditions initiales, conditions aux limites, d'hypothèses et d'équations résolues. L'étape de maillage n'est pas détaillée ici étant donné la simplicité des géométries et des dimensions (2D axisymétrique) considérées dans l'ensemble de l'étude.

III.2.1. Description des méthodes numériques sous Fluent

III.2.1.1. Modélisation de l'écoulement continu

Le modèle numérique a été construit avec la version 6.3.26 du logiciel Fluent. Ce logiciel repose sur la méthode des volumes finis pour résoudre les équations de Navier-Stokes. Cette résolution comprend les étapes suivantes :

- La discrétisation du domaine de calcul en un ensemble fini de volumes de contrôle (ou cellules), un seul volume entourant un nœud du maillage. Cette étape est réalisée lors de la création du maillage de la géométrie via le logiciel Gambit,
- L'intégration des équations générales de conservation sur chacun des volumes finis (cf. Equation III-1) afin d'obtenir un système d'équations algébriques. Toutes les équations de transport peuvent s'écrire sous la forme générale suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \int_V \rho \phi \cdot dV}_{\text{Instationnarité}} + \underbrace{\int_A \rho \phi V \cdot dA}_{\text{Convection}} = \underbrace{\int_A \Gamma \nabla \phi \cdot dA}_{\text{Diffusion}} + \underbrace{\int_V S_\phi \cdot dV}_{\text{Génération}} \quad \text{Equation III-1}$$

Où Γ est un coefficient de diffusion et S est un terme source. Les grandeurs intensives ϕ , sont présentées dans le tableau ci-dessous en fonction de l'équation de transport considérée.

Equation de transport	ϕ
Continuité	1
Quantité de mouvement	\vec{u}
Enthalpie	H
Espèce	y_i

- La résolution numérique des équations discrétisées sur chacun des volumes finis.

Pour plus d'information concernant cette méthode, on pourra se référer à l'ouvrage de *Patankar*, Numerical Heat Transfer [239].

III.2.1.2. Modélisation des écoulements multiphasiques

Pour traiter les problèmes multiphasiques dans Fluent, deux approches peuvent être mises en œuvre. La prédiction de la phase dispersée peut en effet être réalisée selon :

- une approche Euler / Lagrange. L'écoulement principal est décrit comme un milieu continu par la résolution des équations de NS, comme présenté précédemment. En revanche la phase dispersée est modélisée au niveau discret : chaque particule est suivie le long de sa trajectoire au cours du temps en réalisant à chaque pas de temps un bilan des forces s'exerçant sur elle,
- une approche Euler / Euler pour laquelle la phase discrète est assimilée à un milieu continu. Le comportement de la phase particulaire est alors décrit à partir des équations de NS en introduisant le concept de fraction volumique.

Dans cette étude, l'approche lagrangienne a été retenue pour modéliser les interactions plasma-liquide. La mise en œuvre d'une telle approche est valable dans la mesure où la phase dispersée représente moins de 10% en volume [175]. Cette condition est validée dans le cadre de cette étude puisque la proportion liquide est comprise entre 0,04 et 0,012%.

Le déplacement des particules est alors régi à partir du bilan des forces s'exerçant sur elles tandis que les transferts de chaleur et de matière sont pris en compte par un bilan de chaleur au niveau de la particule. L'ensemble de ces équations est décrit plus en détail par la suite (cf. §III.2.3)

III.2.2. Etape 1 : Modélisation de l'écoulement plasma

III.2.2.1. Choix d'un modèle

Une revue des modèles d'écoulement plasma a été présentée au chapitre II.2.3. Ainsi dans la problématique relative à la modélisation d'un procédé plasma, il n'est pas nécessaire de développer un modèle d'arc électrique complet, capable de rendre compte de la physique complexe des phénomènes impliqués dans la génération du plasma, et cela au détriment des temps de développement et de calcul, mais d'obtenir des profils de vitesse et de température du gaz en sortie de tuyère, données d'entrée nécessaires pour la modélisation du procédé en aval. Les modèles macroscopiques de type **PV** ou **PVT** (cf. §II.2.3) permettent de répondre à ce besoin. En effet, ils offrent la possibilité d'obtenir simplement et rapidement des profils de vitesse et de température en sortie de tuyère, en accord avec les données expérimentales et cela malgré leur simplicité. En revanche, l'utilisation de tels modèles nécessite la connaissance des données de fonctionnement expérimentales globales de la torche comme la tension d'arc (I), la puissance totale (P_{TOT}) et le rendement thermique de la torche (η_{th}). De plus, il est en général nécessaire de les valider sur des données expérimentales.

Dans le cadre de cette étude, la mise en œuvre du modèle PV sera généralement privilégiée. Ne disposant pas de moyens de caractérisation de l'écoulement plasma, la méthodologie sera alors validée sur un cas de la littérature.

En ce qui concerne les données d'entrée, cette étape nécessite la connaissance des conditions de fonctionnement expérimental de la torche (Q_{plasma} , P_{TOT} , $\eta_{th}...$) ainsi que les propriétés thermodynamiques, radiatives et de transport du gaz plasmagène entre 300 et 20000K. Des caractérisations du fonctionnement de la torche utilisée pour l'étude sont donc nécessaires.

Pour modéliser les phénomènes turbulents, le modèle $k-\epsilon$ RNG a été sélectionné. Pour plus de détails quant aux équations utilisées dans ce modèle, on pourra se référer au paragraphe II.2.4. Selon *Bolot et al* [240], une modification prise en compte dans notre cas et apportée dans l'équation de l'énergie cinétique turbulente corrige la vitesse de production de k égal dans Fluent à $\mu_t S^2$ au lieu de $\mu_{eff} S^2$.

III.2.2.2. Hypothèses

Les principales hypothèses utilisées pour la modélisation de l'écoulement plasma sont les suivantes :

- Le fluide est newtonien, autrement dit il se déforme de façon proportionnelle à la contrainte de cisaillement exercée. Selon *Midoux* [241], cette hypothèse est vérifiée pour tous les fluides homogènes pour lesquels la dissipation d'énergie est due aux collisions d'espèces moléculaires relativement petites (gaz, liquides usuels et solutions de faible poids moléculaire). Par conséquent, cette hypothèse est valide dans le cadre de cette étude,
- L'écoulement est supposé quasi-incompressible et dilatable, c.-à-d. que la masse volumique varie non pas à cause des variations de pression mais du fait de la température. Il est admis que les effets de compressibilité sont négligeables tant que le nombre de Mach, $Ma = \frac{v}{c}$, est inférieur à 0,3. Dans le cas d'un gaz parfait, la vitesse du son (notée c)

est estimée à partir de la relation suivante : $c = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$, où γ correspond au rapport des capacités calorifiques spécifiques (cf. Figure 28 pour la variation de γ avec la température dans le cas de l'argon). Les résultats du calcul sont présentés dans le Tableau 23.

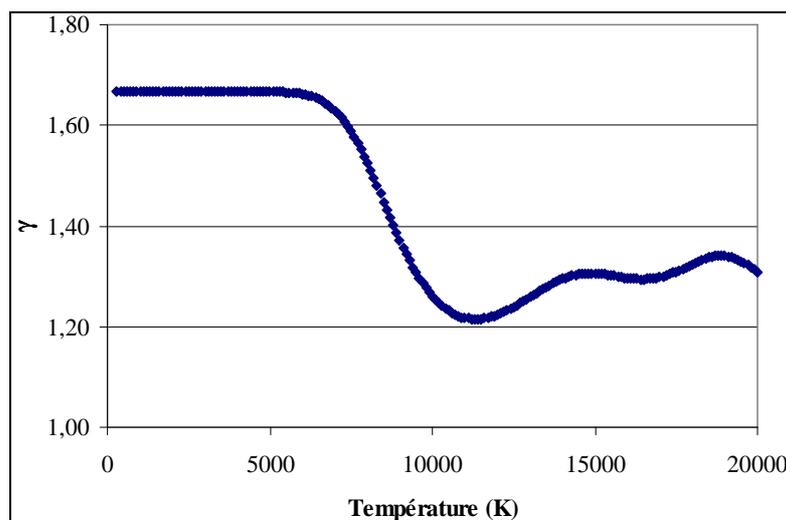


Figure 28 : Variation du rapport des capacités thermiques pour l'argon en fonction de la température

Selon le Tableau 23, quel que soit la zone du procédé considérée, l'écoulement est subsonique ($Ma < 1$). Mais en toute rigueur, il ne peut être considéré comme incompressible en sortie de tuyère, le nombre de Mach étant égal à 0,4. Cependant, par la suite, cette hypothèse sera considérée. En effet, la valeur du nombre de Mach étant proche des 0,3 valeur généralement considérée pour valider l'hypothèse d'incompressibilité, les

variations de masse volumique sont liées principalement aux gradients thermiques au sein du plasma, les effets de pression pouvant être négligés.

Tableau 23 : Calcul des nombres de Mach et de Reynolds dans différentes zones du procédé plasma pour un écoulement d'argon – 20Nl.min^{-1} – $P_{\text{tot}} = 10,4\text{kW}$

Zone	d (m)	v (m.s ⁻¹)	T (K)	γ	ρ (kg.m ⁻³)	μ (kg.m ⁻¹ .s ⁻¹)	Ma	Re
Entrée de torche	2.10^{-3}	20	300	1,67	1,62	$2,1.10^{-5}$	0,06	3042
Sortie de tuyère	6.10^{-3}	850	14000	1,29	$2,4.10^{-2}$	$1,4.10^{-4}$	0,43	880
Sortie réacteur	6.10^{-2}	$\approx 0,2$	520	1,66	$9,7.10^{-1}$	$3,4.10^{-5}$	< 0,01	342

- L'écoulement plasma est considéré comme axisymétrique et stationnaire. Cette dernière hypothèse peut se justifier dans la mesure où les gaz plasmagènes utilisés principalement dans cette étude sont de l'argon et/ou des mélanges argon / hélium, qui confèrent une certaine stabilité au pied d'arc, le mode d'accrochage s'apparentant à un mode oscillant,
- L'écoulement est à la fois laminaire et turbulent. Le nombre de Reynolds (Re) est utilisé pour caractériser le régime d'écoulement. Pour les conduites de section circulaire, l'écoulement est généralement admis comme turbulent pour des Reynolds supérieurs à 2100. Des calculs du nombre de Reynolds ont été réalisés et sont présentés dans le Tableau 23. En fonction de la zone considérée, l'écoulement est soit laminaire (tuyère de la torche) soit turbulent (entrée de la torche, zone de mélange gaz ambient froid - plasma). Afin de modéliser la turbulence, un modèle de turbulence de type RNG k- ϵ a été mis en œuvre, moins coûteux en termes de temps de calcul que les modèles de turbulence aux grandes échelles et plus apte à modéliser les écoulements fortement contraints que les modèles k- ϵ classiques.
- Le plasma est à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et optiquement mince (cf. §II.2.3). Cette hypothèse est généralement valide pour les plasmas thermiques en dehors des zones cathodiques et anodiques [8, 9], la densité électronique étant suffisamment élevée pour que les processus collisionnels, contrebalancés par leur processus inverses dominant les transitions et réactions au sein du plasma. Le choix a été fait par la suite de considérer que l'ETL prévalait dans l'ensemble du domaine de calculs, la dimension des zones anodiques et cathodiques étant très faible ($\approx 60\mu\text{m}$).

- Aucune réaction chimique rendant compte des processus collisionnels au sein du plasma n'est prise en considération,
- La gravité est négligée, étant donné que l'écoulement gazeux est non pesant. De plus, les gouttes de bio-huile formées dans le plasma de taille micrométrique et de masse faible sont soumises principalement à la force de traînée,
- L'écoulement fluide, dans le réacteur de gazéification, est modélisé comme un mélange gazeux dont les propriétés sont calculées à partir de lois de mélange [175]. Celui-ci est constitué (i) du gaz plasmagène, considéré comme un mono-fluide dont les propriétés thermodynamiques, radiatives et de transport sont fonction de la température et issues des données de la littérature [99], (ii) du gaz environnant si celui-ci est de nature différente de celle du gaz plasma, et éventuellement (iii) des gaz réactifs et/ou issus de l'évaporation de la bio-huile.

III.2.2.3. Equations

Les équations de conservation de la mécanique des fluides impliquées dans la modélisation de l'écoulement plasma sont décrites ci-après.

- Equation de conservation de la masse

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v}) = 0 \quad \text{Equation III-2}$$

Où ρ est la masse volumique, \vec{v} est le vecteur vitesse

- Equation de conservation de la quantité de mouvement

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla P + \nabla \cdot (\bar{\tau}) \quad \text{Equation III-3}$$

Où P est la pression statique,

$\bar{\tau}$ le tenseur de contraintes visqueuses tel que : $\bar{\tau} = \mu \left[\left(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T \right) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} I \right]$. μ est la viscosité dynamique et I la matrice identité

- Equation de conservation de l'énergie

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} H) = \nabla \cdot \left(\frac{k_{\text{eff}}}{C_p} \nabla H \right) + S_h \quad \text{Equation III-4}$$

Où H est l'enthalpie spécifique telle que $H = h - \frac{P}{\rho} + \frac{v^2}{2}$ où h est l'enthalpie sensible,

k_{eff} est la conductivité thermique effective définie par $k_{\text{eff}} = k + k_t$ où k_t est la conductivité turbulente définie selon le modèle de turbulence sélectionné.

S_h correspond aux termes supplémentaires incluant les puits d'énergie tels que les pertes radiatives ou les sources d'énergie correspondant à l'énergie dissipée dans le modèle PV pour modéliser le plasma.

Les effets des forces visqueuses et la diffusion des espèces pour les calculs multi-espèces n'ont pas été pris en compte dans l'équation de l'énergie.

- Equation de conservation des espèces (Si calcul multi-espèces)

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_j) = -\nabla \cdot \vec{J}_j + R_j + S_j \quad \text{Equation III-5}$$

Où Y_j correspond à la fraction massique de l'espèce j,

R_j est le débit net de production de l'espèce j par les réactions chimiques,

Dans le cas des calculs lagrangiens, S_j est le débit de production de l'espèce j par la phase discrète.

III.2.2.4. Domaine d'étude et Conditions aux limites

Deux types de domaines ont été utilisés pour les calculs d'écoulement plasma, à savoir (i) l'intérieur de la torche (cf. Figure 95) et, (ii) le réacteur de gazéification (cf. Figure 96) ou le milieu ambiant (cf. Figure 97) en fonction des calculs réalisés. L'ensemble des géométries et conditions aux limites associées est détaillé dans l'ANNEXE IV (cf.p. 285).

III.2.3. Etape 2 : Modélisation de l'interaction plasma-particule

L'interaction entre la phase dispersée liquide sous forme de gouttelettes et l'écoulement plasma a été modélisée selon une approche lagrangienne dont une description succincte a été présentée au paragraphe III.2.1.

III.2.3.1. Hypothèses

Les hypothèses suivantes ont été considérées dans les calculs lagrangiens :

- Les gouttes sont soumises uniquement à la force de traînée. En effet cette dernière est environ 2000 fois plus importante que la force de gravité. La corrélation utilisée dans cette étude pour estimer le coefficient de traînée est présentée par la suite (cf. §III.2.3.2). Aucune correction relative au gradient thermique du milieu plasma ou à l'effet Knudsen n'a été considérée, étant donné respectivement la grande disparité des valeurs en fonction de la corrélation utilisée (cf. Tableau 15) et la taille initiale du jet considérée, de l'ordre de la centaine de microns,
- La phase discrète est suffisamment diluée pour ne pas perturber l'écoulement principal, notamment en terme de refroidissement. En effet, lors de l'introduction d'un jet liquide réactif dans le réacteur de gazéification, de l'énergie correspondant aux étapes de chauffage, d'évaporation et de réaction est « pompée » du milieu plasma vers le liquide. Cette hypothèse est valable dans la mesure où les débits injectés sur le pilote expérimental BIOMAP sont relativement faibles ($\approx \text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$) et où aucune cinétique réactionnelle n'a été modélisée. En revanche, dans le cas contraire ainsi que pour des applications à plus grandes échelles, une telle hypothèse ne pourra plus être considérée. Ce point sera discuté ultérieurement,
- Les effets de la turbulence sur la phase discrète sont pris en compte par la mise en œuvre d'une approche stochastique [175]. La dispersion turbulente des particules est modélisée par intégration des équations de transport des particules en considérant la vitesse instantanée : $u = \bar{u} + u'(t)$.
- Aucune réaction chimique n'a été modélisée. Seuls les transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de masse, dont les modèles sont présentés par la suite, ont été considérés,
- Les gouttes sont supposées ne pas interagir entre elles. Aussi, aucune interaction telle que des phénomènes de coalescence ou de rebond n'a été modélisée,
- La température au sein des gouttes est supposée uniforme. Par conséquent, aucun gradient de température n'est pris en compte et cela bien que le nombre de Biot, calculé précédemment (cf. §5) soit supérieur à 0.1 (de l'ordre de 0.5). Cependant, dans une première approximation cette hypothèse a été retenue et pourra être discutée par la suite,

- Le rayonnement émis par les gouttes liquides est supposé négligeable étant donné que la bio-huile reste à relativement faible température (< 200°C environ) avant d'être convertie.

III.2.3.2. Interactions considérées et équations

Sur la base de l'étude bibliographique du paragraphe II.3 et de l'analyse des phénomènes prépondérants à partir de l'étude des temps caractéristiques, les interactions plasma-particule suivantes ont été modélisées.

- **La fragmentation secondaire**

Les calculs présentés au paragraphe III.1 ont montré que la fragmentation secondaire est caractérisée par des nombres de Weber gazeux compris entre 184 et 736 (cf. Tableau 22). Par conséquent, seul le modèle Wave, défini pour des nombres de Weber supérieurs à 100, doit à priori permettre de modéliser la fragmentation d'un jet liquide par l'écoulement plasma, le modèle TAB étant valable pour des nombres de Weber plus faibles. Cependant, aucun de ces modèles n'ayant été validé auparavant en milieu plasma, les deux ont été testés et comparés. L'étude bibliographique du paragraphe II.3.2 ayant mis en avant le manque de données et de modèle validé concernant la fragmentation en milieu plasma, des essais, décrits par la suite (cf. §0), sont donc nécessaires afin de préciser et valider le choix d'un modèle. Les modèles de fragmentation secondaire ayant déjà fait l'objet d'une description, on pourra, pour plus de détails, se référer au paragraphe 0.

En revanche, le choix a été fait de ne pas modéliser le phénomène de fragmentation primaire dans cette étude. En effet, la méthode d'introduction de l'huile dans le plasma sur le pilote expérimental n'est pas la configuration du procédé industriel, celle-ci étant en cours de développement [242]. Dans cette étude, le jet liquide, d'une centaine de microns est injecté perpendiculairement à l'écoulement plasma, comme généralement dans les études de projection thermique de précurseurs liquides. L'installation BIOMAP étant dédiée à l'étude du comportement thermohydraulique de l'huile de pyrolyse ainsi qu'à sa conversion dans un plasma thermique, la compréhension et la modélisation de la fragmentation primaire n'est pas primordiale et cela d'autant plus qu'un modèle requerrait un important développement étant donné la complexité des mécanismes impliqués. Des essais hydrodynamiques d'injection dans le plasma devront donc apporter des données d'entrée pour alimenter le modèle de fragmentation secondaire, seul retenu.

- **Les transferts de quantité de mouvement**

Ils sont à relier à l'expression du coefficient de traînée C_D . Afin de tenir compte de la déformation de la goutte, le facteur correctif de *Liu et al* [163] (cf. Equation II-24) a été considéré. Le coefficient de traînée d'une sphère est alors estimé à partir de corrélations empiriques (cf. Equation III-6), fonctions du régime d'écoulement par l'introduction du nombre de Reynolds particulaire:

$$Cd, sphere = \begin{cases} \frac{24}{Re_p} (1 + \frac{1}{6} Re_p^{2/3}) & Re_p \leq 1000 \\ 0.424 & Re_p > 1000 \end{cases} \quad \text{Equation III-6}$$

La seule force considérée dans cette étude étant la force de traînée, le déplacement de la goutte est alors décrit par l'Equation III-7:

$$m_l \frac{dv_l}{dt} = F_D = \frac{1}{2} C_D \rho_g S_l U^2 \quad \text{Equation III-7}$$

- **Les transferts thermiques et massiques**

Les transferts de chaleur ont été modélisés en considérant uniquement le phénomène de convection externe comme moyen de chauffage de la goutte par le milieu plasma. Comme précisé dans les hypothèses de travail (cf. §III.2.3.1), les pertes radiatives au niveau de la particule, décrites par l'Equation II-38 ne sont pas prises en compte. Le problème numérique peut alors être résolu en considérant l'Equation III-8 à l'Equation III-11 selon l'état physique de la goutte :

Chauffage et vaporisation de la goutte jusqu'à sa température d'ébullition ($T_l < T_{eb}$):

Tant que la température de la goutte est inférieure à sa température d'ébullition, la chaleur reçue du milieu extérieur est mobilisée pour le chauffage de la goutte ainsi que son évaporation. Ce phénomène se traduit par le bilan thermique suivant :

$$m_l C_{p,l} \frac{dT}{dt} = P_{plasma} - P_{vap} = h_T S_l (T_g - T_l) - \Delta H_{vap} (T_l) \times \frac{dm_l}{dt} \quad \text{Equation III-8}$$

Où P_{plasma} et P_{vap} correspondent respectivement aux puissances reçue du milieu plasma et perdue par vaporisation. A chaque pas de temps, l'évolution de la masse de la goutte est gouvernée par le phénomène de diffusion selon l'expression suivante (Equation III-9) :

$$\frac{dm_l}{dt} = N_i S_l M_i = h_m (C_{i,l} - C_{i,g}) S_l M_i \quad \text{Equation III-9}$$

Où $C_{i,l}$ est la concentration molaire de vapeur au niveau de la goutte, calculée en supposant que la pression de vapeur à l'interface est égale à la pression de vapeur saturante à la température considérée de telle sorte que $C_{i,l} = \frac{P_{sat}(T_l)}{RT_l}$,

$C_{i,g}$ est la concentration molaire de vapeur dans la phase gaz, déterminée à partir de la résolution de l'équation de conservation des espèces (cf. Equation III-5),

h_T et h_m correspondent aux coefficients respectifs de chaleur et de matière, calculés à partir des corrélations de *Ranz-Marshall* associées (cf. Equation II-29 et Equation II-30).

Chauffage et évaporation de la goutte à sa température d'ébullition ($T_l = T_{éb}$):

La température de la goutte est supposée constante au cours de la transformation thermodynamique de telle sorte que le bilan de chaleur au niveau de la particule s'écrit :

$$m_l c_{p,l} \frac{dT}{dt} = P_{plasma} - P_{eb} = h_T S_l (T_g - T_l) - \Delta H_{vap}(T_l) \times \frac{dm_l}{dt} = 0 \quad \text{Equation III-10}$$

Où P_{plasma} et $P_{éb}$ correspondent respectivement à la puissance reçue par le plasma et à la puissance perdue par évaporation. D'après *Kuo* [243], l'évolution du diamètre de la particule est alors décrit par la relation suivante (Equation III-11) :

$$\frac{d(d_p)}{dt} = \frac{4\lambda_g}{\rho_l c_{p,g} d_p} \times Nu \times \ln \left(1 + \frac{c_{p,g}(T_g - T_l)}{\Delta H_{vap}(T_l)} \right) \quad \text{Equation III-11}$$

Où $c_{p,g}$ et λ_g correspondent respectivement à la capacité calorifique et à la conductivité thermique du plasma, ρ_l est la densité liquide, ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation à la température d'ébullition. D'après *Kuo* [243], le nombre de Nusselt s'exprime par la relation suivante : $Nu = 1 + 0,23\sqrt{Re_p}$.

L'énergie nécessaire à l'évaporation et la masse de liquide évaporée n'ont pas été considérés dans l'équation de l'énergie (cf. Equation III-4) et dans l'équation de conservation des espèces (cf. Equation III-5).

III.2.4. Etape 3 : Modélisation des cinétiques

III.2.4.1. Mise en place d'une méthodologie

L'étude bibliographique du Chapitre II sur la modélisation des cinétiques réactionnelles de gazéification de bio-huile en milieu plasma nous a amenés à la conclusion qu'il n'était pas

réaliste dans le cadre de cette étude de s'orienter vers un mécanisme réactionnel détaillé, étant donné (i) la complexité chimique du système plasma-bio-huile, (ii) l'absence de moyens expérimentaux adéquats (type OES) et (iii) les temps de calculs imposés par les codes CFD. C'est pourquoi, le choix a été fait de simplifier le problème en :

- S'orientant vers des lois cinétiques globales, comme celles généralement considérées dans les problèmes de gazéification autothermique. Elles se présentent sous la forme d'une unique loi d'Arrhenius du type : $r = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \times \prod_i C_i^{n_i}$,

Où A, E et C_i , n_i représentent respectivement le facteur pré-exponentiel, l'énergie d'activation, la concentration molaire du réactif ou produit i et l'ordre de la réaction. Aucune espèce chargée du milieu plasma n'est considérée directement dans les lois cinétiques,

- Identifiant certaines molécules caractéristiques de l'huile de pyrolyse. Les critères et la méthodologie retenus pour définir ces molécules sont présentés par la suite (cf. III.3.1). A défaut de pouvoir caractériser expérimentalement les cinétiques dans le milieu plasma, la méthodologie envisagée vise à confronter les résultats de l'expérimentation et du modèle numérique afin de conduire à la définition d'une loi cinétique globale pour chaque espèce réactive.

Cependant, dans une première étape, le choix a été fait de s'intéresser à la modélisation de la cinétique d'un réactif gazeux, représentatif des problèmes de gazéification de biomasse. Le méthane, précurseur de goudrons et de suies a été retenu.

Cette première démarche permet ainsi de s'affranchir des interactions plasma – liquide, complexes à modéliser et de valider la méthodologie retenue pour l'étude cinétique, à savoir est-il possible de rendre compte numériquement d'une chimie complexe en milieu plasma au travers d'une loi cinétique simplifiée ?

Par conséquent cette démarche d'étude implique (i) de sélectionner des molécules identifiées pour caractériser l'huile de pyrolyse et (ii) de réaliser des essais avec le méthane comme réactif gazeux pour développer un modèle cinétique.

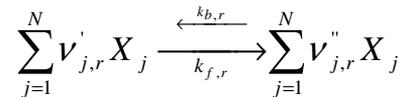
III.2.4.2. Modèles et Equations

Le modèle numérique « Finite Rate / Eddy dissipation model » a été considéré afin de prendre en compte l'effet de la turbulence sur la vitesse de réaction. Ce modèle repose sur le calcul

simultané de la vitesse de réaction de l'espèce j considérée, R_j (« Finite Rate Model »), et de la vitesse de mélange des réactifs liée à la turbulence R_{mj} (« Eddy Dissipation Model »). La vitesse nette de transformation, égale au minimum de R_j et de R_{mj} , permet de prendre en compte le facteur limitant de la réaction, soit lié à la cinétique réactionnelle, soit au mélange des réactifs.

- **Vitesse de réaction $R_{j,r}$**

Le formalisme généralement utilisé pour décrire une réaction r quelconque s'exprime selon l'équation suivante :



Où X_j désigne l'espèce chimique j, $\nu'_{j,r}$ et $\nu''_{j,r}$ correspondent aux coefficients stœchiométriques respectivement pour le réactif et produit j, $k_{f,r}$ et $k_{b,r}$ sont les constantes réactionnelles pour la réaction r en sens direct et inverse. La vitesse de production de

l'espèce j s'écrit alors sous la forme : $r_{j,r} = (\nu'_{j,r} - \nu''_{j,r}) \left(k_{k,r} \prod_{i=1}^N C_{i,r}^{\eta'_{i,r}} - k_{b,r} \prod_{i=1}^N C_{i,r}^{\eta''_{i,r}} \right)$, où $C_{i,r}$

est la concentration molaire de l'espèce i dans la réaction r, $\eta'_{i,r}$ et $\eta''_{i,r}$ correspondent aux exposants associés aux sens direct et inverse. $k_{f,r}$ s'écrit sous la forme d'une loi d'Arrhenius :

$$k_{f,r} = A_r e^{-E_r/RT}.$$

Le terme de production nette R_j de l'espèce j, intervenant dans l'équation de conservation des espèces (cf. Equation III-5) est alors calculé comme la somme des vitesses de production ou de disparition sur les N réactions où l'espèce j intervient : $R_j = M_j \times \sum_r r_{j,r}$.

- **Vitesse de mélange $R_{mj,r}$**

Dans ce cas, la vitesse de production de l'espèce j est estimée comme la plus petite valeur de l'expression suivante (cf. Equation III-12).

$$R_{mj,r} = \min \left(\nu'_{j,r} M_j A \rho \frac{\epsilon}{k} \min \left(\frac{Y_R}{\nu'_{R,r} M_R} \right); \nu'_{j,r} M_j A B \rho \frac{\epsilon}{k} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_i \nu''_{i,r} M_i} \right) \quad \text{Equation III-12}$$

Où Y_P et Y_R correspondent aux fractions massiques du produit P et du réactif R, A et B sont deux constantes empiriques respectivement égales à 4 et 0,5.

Ce modèle, désigné sous le terme « *Eddy Dissipation Model* » repose sur les travaux de *Magnussen et al* [175]. Dans ce cas, la vitesse de réaction chimique n'est plus gouvernée par

une loi cinétique mais par la constante k/ε des grandes échelles de mélange. Pour plus d'information, on pourra se référer à la documentation de Fluent [175].

III.2.4.3. Vaporéformage de Méthane

Au vu du formalisme utilisé par Fluent, la réaction de vaporéformage de méthane est décrite par l'équation globale suivante : $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$.

La loi cinétique d'Arrhenius, proposée par *Jones and Lindstedt* [236] a été considérée. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$r_{CH_4} = k_{CH_4} [CH_4][H_2O] \quad \text{Où } A = 3.10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, \\ E = 15,098 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Corella [232] a proposé un facteur correctif ($f_c = 2$) pour rendre compte spécifiquement de la gazéification de biomasse. Son implantation sera discutée ultérieurement. Dans cette étude, étant donné les températures rencontrées, la réaction de vaporéformage peut être considérée comme totalement déplacée vers la droite (cf. Calculs thermodynamiques, Figure 25). Par conséquent, seule la réaction en sens direct sera considérée.

III.3. Méthodologie expérimentale

La démarche expérimentale mise en œuvre dans le cadre de cette étude doit, d'une part, conduire à la définition de critères pertinents afin d'évaluer expérimentalement l'effet thermique du plasma. D'autre part, elle doit permettre de valider, autant que faire se peut, les résultats du modèle numérique

III.3.1. Méthodologie de définition d'une bio-huile modèle

Etant donné la complexité ainsi que la variabilité de la composition chimique et des propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse, certains auteurs de la littérature (cf. Tableau 20 et Figure 24) se sont attachés à définir des molécules modèles de l'huile, plus simples et plus instructives à étudier. Cela est d'autant plus intéressant en milieu plasma, étant donné le degré de difficulté supplémentaire lié à la complexité chimique conjuguée du mélange plasma-bio-huile. De plus, comme évoqué précédemment, la définition de molécules modèles identifiées et caractérisées s'inscrit dans le besoin de développer un modèle cinétique simplifié et ceci en vue de son implantation dans le code de calcul CFD Fluent.

Les questions suivantes se posent alors : «*Quels sont les critères auxquels doit répondre la bio-huile modèle pour les besoins de cette étude?* », «*Comment procéder pour définir qualitativement et quantitativement sa composition chimique?*».

En effet, étant donné le grand nombre d'espèces chimiques présentes dans l'huile, il n'est pas aisé de définir à priori des molécules modèles, censées rendre compte du comportement de la bio-huile réelle au sein du plasma. Dans la plupart des études bibliographiques, le choix de telle ou telle molécule modèle repose en général sur un critère uniquement quantitatif. Ainsi l'acide acétique, dont la proportion est comprise entre 0,5 et 12% (cf. §0) est en général considéré. Cependant, ce critère n'est pas suffisant pour rendre compte du processus global de conversion thermochimique de bio-huile en milieu plasma. C'est pourquoi, une liste de critères chimiques (1 à 3), énergétique (4) et de dynamique des fluides (5), considérés comme pertinents dans le choix des molécules modèles relativement au besoin de cette étude, a été établie. La bio-huile synthétique devra ainsi tenir compte :

1. De la diversité de la composition chimique de l'huile aussi bien en termes de fonctionnalité chimique, que de volatilité et de masse molaire,
2. Du caractère réfractaire de certains composés, tels que les goudrons (au sens $M > 78 \text{ g.mol}^{-1}$) et la lignine pyrolytique,
3. Du caractère « majoritaire » de certains composés tels que l'eau, l'acide acétique,
4. De l'énergie nécessaire à sa transformation, point important d'un point de vue procédé,
5. Et enfin, des propriétés physico-chimiques jouant un rôle clé notamment dans les étapes de dynamiques des fluides qui conditionnent le traitement de l'huile.

Au vu de ces éléments, la caractérisation chimique proposée par Garcia et al [89] reposant sur la définition de fractions « macrochimiques » extraites de l'huile réelle par différents solvants (cf. §II.1) est particulièrement adaptée pour cette étude. En effet, cette démarche permet de caractériser complètement la composition macroscopique de l'huile de pyrolyse sans mettre en œuvre des moyens analytiques lourds. Couplée à des analyses (i) par la technique de chromatographie en phase gaz couplée à un spectromètre de masse (GC/MS) et (ii) par thermogravimétrie, il est alors possible de définir des molécules répondant aux trois premiers critères.

C'est pourquoi cette démarche a été retenue dans le cadre de cette étude. Ainsi, la comparaison des mesures analytiques, thermogravimétriques et des données de la littérature

devra permettre de sélectionner un ensemble de molécules permettant de définir **qualitativement** l'huile de pyrolyse. Dans une deuxième étape, des mesures visant à caractériser l'enthalpie de formation, le bilan matière CHO ainsi que les propriétés physico-chimiques telles que ρ , μ et σ de l'huile modèle permettront de sélectionner une composition répondant respectivement aux exigences 4 et 5. Une telle méthodologie, illustrée sur la Figure 29, permettra de définir finalement la composition d'une huile de pyrolyse synthétique étudiée dans les essais de gazéification.

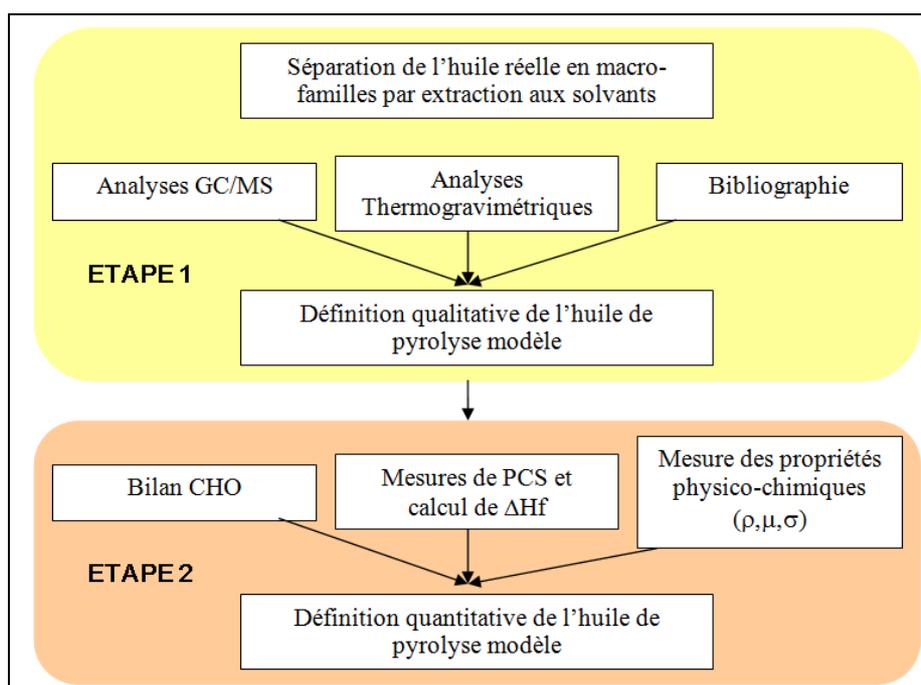


Figure 29 : Méthodologie proposée pour la définition de la composition d'une huile de pyrolyse modèle

III.3.2. Essais de gazéification sur le pilote BIOMAP

L'ensemble des essais de gazéification a été réalisé sur le pilote BIOMAP, dont une description est présentée par la suite (cf. §IV.1). Il convient dans cette partie d'identifier les essais à réaliser et les moyens à y associer afin d'évaluer l'effet thermique du plasma sur la transformation thermochimique de bio-huile. Avant toute chose, il est nécessaire de définir les grandeurs d'entrée et de sortie du procédé qui permettront (i) de caractériser l'effet thermique du plasma et (ii) de qualifier / quantifier son efficacité sur la conversion de la bio-huile. De plus, des critères visant à définir les points de fonctionnement des essais sont précisés. Ces points font l'objet des chapitres suivants.

III.3.2.1. Caractérisation de l'effet thermique du plasma

La définition d'un ou plusieurs paramètres rendant compte uniquement de l'effet de la température du plasma sur la conversion est rendue délicate du fait des propriétés intrinsèques des plasmas thermiques générés par arc soufflé. En effet, comme décrit au paragraphe II.2.2.2, ceux-ci sont caractérisés par de forts gradients de température mais également par une interdépendance des paramètres de fonctionnement qui rend difficile la mise en place d'une étude paramétrique. Par conséquent, il n'est pas possible (i) de définir une température uniforme unique dans le réacteur plasma et (ii) de faire varier simplement la puissance thermique de l'écoulement plasma sans modifier d'autres propriétés telles que la vitesse, la conductivité thermique et donc les transferts plasma-particule, la viscosité et donc la longueur du dard (à relier au volume plasma et donc au temps de séjour) ainsi que les transferts de quantité de mouvement plasma-goutte etc...

Sur la base de ces considérations, l'enthalpie spécifique du plasma, définie par l'Equation II-5 et illustrée sur la Figure 16, apparaît comme une grandeur macroscopique appropriée dans le cadre de cette étude puisqu'elle permet d'évaluer globalement la quantité d'énergie disponible au sein de l'écoulement plasma. Deux autres grandeurs ont également été définies afin de comparer des essais mettant en jeu des produits et des conditions plasma différents, à savoir :

- Le rapport enthalpique $R_H = \frac{\bar{h}}{\Delta_r H^\circ(T)}$, défini comme le ratio de l'enthalpie spécifique de l'écoulement plasma et de l'enthalpie réactionnelle de gazéification du produit considéré,
- La température moyenne enthalpique, définie comme la température correspondant à l'enthalpie spécifique du plasma et déterminée à partir des propriétés thermodynamiques du gaz plasmagène [99].

En ce qui concerne les moyens techniques à mettre en place, ces essais impliquent d'utiliser un réacteur refroidi de telle sorte que la composition du gaz de synthèse soit figée en sortie du dard plasma. Les moyens d'analyses utilisés pour la mesurer seront présentés par la suite (cf. §IV.1.2).

De plus, des gaz plasmagènes inertes, de type argon, hélium ainsi que leur mélange seront utilisés et ceci afin de ne mesurer que l'effet thermique du plasma en n'introduisant aucune espèce chimique radicalaire pouvant jouer un rôle dans les cinétiques réactionnelles.

En ce qui concerne les réactifs, le méthane, une des molécules de l'huile modèle et finalement l'huile de pyrolyse seront étudiés.

III.3.2.2. Qualification / quantification de l'effet thermique sur la conversion de bio-huile

En sortie du procédé, il est nécessaire de caractériser l'ensemble des produits formés afin d'évaluer l'influence du plasma et cela en termes de:

- Taux de conversion (η)

Celui-ci pourra être calculé soit à partir du bilan matière global, soit à partir du bilan matière sur chaque atome C, H et O. En effet, comme illustré sur la Figure 30, en sortie du procédé, les principaux gaz permanents (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 et C_3H_8), les goudrons et suies ainsi que les réactifs non convertis seront analysés et quantifiés, permettant ainsi de réaliser des bilans matière (BM) globaux (cf. Equation III-13) et par atome (cf. Equation III-14), et de calculer les taux de conversion associés.

$$\text{BM Global : } \underbrace{\dot{q}_{\text{réactifs}} + \dot{q}_{\text{plasma}}}_{\text{Entrée}} = \underbrace{\dot{q}_{GP} + \dot{q}_{\text{plasma}} + \dot{q}_{\text{suie}} + \dot{q}_{GCond}}_{\text{Sortie}} \quad \text{Equation III-13}$$

$$\text{BM par atome } i : \underbrace{\dot{q}_{\text{réactifs},i}}_{\text{Entrée}} = \underbrace{\dot{q}_{GP,i} + \dot{q}_{\text{suie},i} + \dot{q}_{GCond,i}}_{\text{Sortie}} \quad \text{Equation III-14}$$

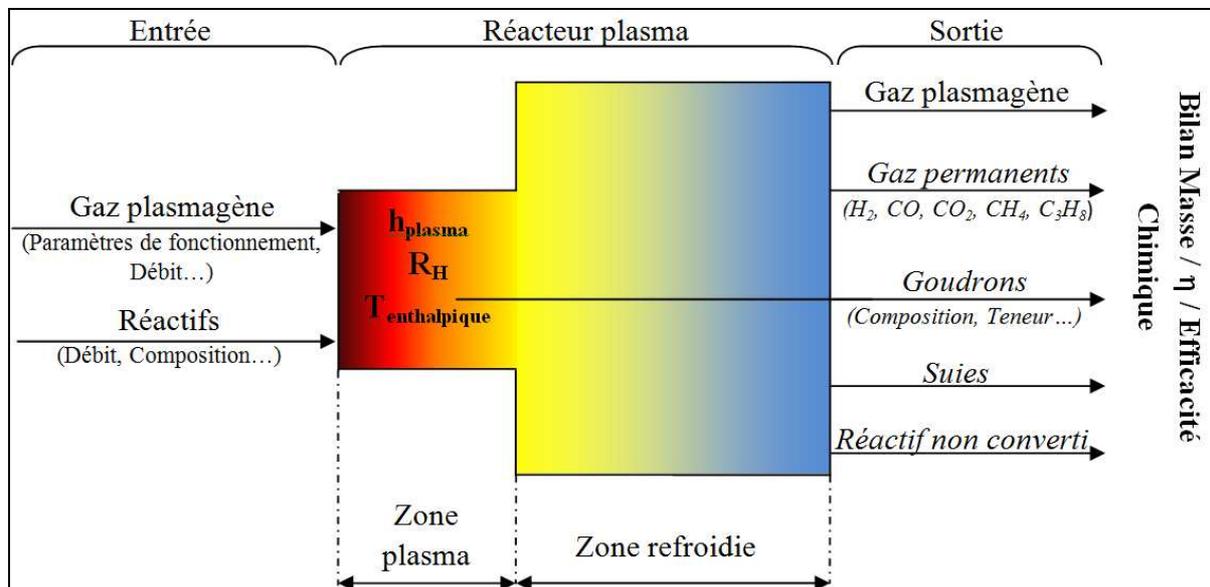


Figure 30 : Représentation procédé du réacteur expérimental et des paramètres entrée-sortie définis pour l'étude

- Pureté du gaz de synthèse

En effet, un des verrous identifiés dans les procédés de gazéification (cf. §0) réside dans la faible teneur en goudrons acceptable pour le procédé Fischer-Tropsch (0,1 mg.Nm⁻³). Dans les procédés autothermiques [62, 63], en sortie du réacteur de gazéification, le gaz de synthèse est généralement épuré des suies et des goudrons par des étapes de lavage. Le procédé allothermique plasma pourrait présenter l'avantage, en raison des hautes températures du cœur du plasma, de produire directement un gaz propre. Par conséquent, pour vérifier cet attendu, une mesure quantitative des goudrons et des suies formés sera nécessaire. La mesure de suies pourra être réalisée par simple prélèvement, en veillant malgré tout à chauffer les lignes à une température suffisante ($\approx 300^{\circ}\text{C}$) pour éviter qu'elles n'adhèrent aux parois. En revanche, mesurer quantitativement les goudrons est plus délicat du fait de la difficulté d'échantillonnage, de la variété de composés émis lors des traitements thermiques de biomasse et de la gamme de concentration considérée [14, 244, 245]. La méthode d'échantillonnage par SPME (Solid Phase Micro Extraction) a été retenue. En effet, couplée à un appareil d'analyse GCMS, il est alors possible de détecter des teneurs en goudrons de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g.m}^{-3}$. De plus, ce type d'échantillonnage est simple d'utilisation puisqu'il ne nécessite aucune étape d'éluion ou de solvation, à l'opposé d'autres méthodes telle que la SPA (Solid Phase Adsorption) [14] ou le Tar protocol [246].

Tableau 24 : Goudrons modèles sélectionnés pour les analyses quantitatives par SPME

Goudrons modèles	CAS	Formule	T_{ébullition} (°C) à P_{atm}	Etat à 20°C à P_{atm}
Benzène	71-43-2	C ₆ H ₆	80	Liquide
Toluène	108-88-3	C ₇ H ₈	110,6	Liquide
p-Xylène	106-42-3	C ₈ H ₁₀	135,4	Liquide
Naphtalène	91-20-3	C ₁₀ H ₈	217,9	Solide
Fluorène	86-73-7	C ₁₃ H ₁₀	297,2	Solide
Phénanthrène	85-01-8	C ₁₄ H ₁₀	336,8	Solide
1 Tetradécène	1120-36-1	C ₁₄ H ₂₈	251,1	Liquide
Pyrène	129-00-0	C ₁₆ H ₁₀	394,8	solide
Fluoranthène	206-44-0	C ₁₆ H ₁₀	382,8	solide

Dans le cadre de cette étude, la calibration par méthode SPME a été réalisée en considérant neuf traceurs (cf. Tableau 24) sélectionnés sur la base des études de gazéification en milieu plasma [47], en autothermique lit fixe [14] et lit fluidisé [244]. La méthode SPME ainsi que les conditions opératoires sont présentées de façon plus détaillée en ANNEXE V (cf. p. 289).

III.3.2.3. Critères pour définir les points de fonctionnement

Suite à l'étude bibliographique présentée au Chapitre II, l'optimisation de la conversion des réactifs en gaz de synthèse est conditionnée par plusieurs étapes, telles que l'injection de la bio-huile, les transferts thermohydrauliques plasma-gouttes, le temps de séjour dans le dard plasma... A défaut de pouvoir réaliser une étude paramétrique sur chacune de ces étapes, les points de fonctionnement ont été déterminés, dans le cadre de cette étude, sur la base de deux critères, à savoir (i) les conditions d'injection des réactifs pour qu'ils pénètrent dans les zones les plus chaudes, critère identifié comme nécessaire, dans les études de projection thermique, pour assurer un traitement efficace et homogène des particules qui y sont injectées, ainsi que (ii) l'énergie plasma disponible pour la réaction de gazéification. Pour chaque espèce réactive étudiée, il est nécessaire de définir des points de fonctionnement assurant la bonne pénétration des réactifs dans le dard plasma ainsi que la puissance plasma disponible pour la réaction. Ces deux aspects sont précisés ci-dessous.

- La bonne pénétration des réactifs dans le dard plasma,

Dans le cas de l'injection liquide, ce critère est conditionné principalement par le rapport des quantités de mouvement du jet et de l'écoulement plasma au niveau du point de rencontre (cf. Equation II-17). Etant donné qu'il est difficile d'estimer a priori la vitesse plasma, il est alors nécessaire de réaliser des essais préliminaires afin de déterminer le ou le(s) couple(s) «Conditions plasma (Débit de Gaz, Intensité...) / Paramètres d'injection (Pression, diamètre d'injecteur...)» assurant la meilleure pénétration dans le dard. Ces points de fonctionnement seront déterminés visuellement par observation de la déviation d'un jet d'eau liquide, non réactif, à la rencontre de l'écoulement plasma. L'eau a été considérée pour réaliser les essais préliminaires d'injection pour sa masse volumique ($\approx 1000 \text{ kg.m}^{-3}$) proche de celle de l'huile ($\approx 1200 \text{ kg.m}^{-3}$) ainsi que pour sa facilité de mise en œuvre.

En revanche, dans le cas de l'injection de réactifs gazeux, la visualisation de la bonne pénétration n'est pas possible. A défaut, les conditions d'injection seront déterminées par le calcul.

Parallèlement, des essais visant à caractériser plus précisément le phénomène de fragmentation seront réalisés et cela afin de répondre aux besoins de l'étude numérique. L'objectif de ces essais est double. D'une part, ils doivent permettre d'apporter des informations qualitatives et quantitatives pour caractériser la fragmentation primaire. D'autre part, ces essais permettront de choisir et de valider le modèle de fragmentation secondaire le

plus approprié. Le dispositif expérimental utilisé pour acquérir ces données sera présenté ultérieurement (cf. §0).

- Une puissance plasma disponible suffisante pour la réaction,

En effet, pour que les réactions de gazéification ne soient pas limitées « énergétiquement », le plasma doit fournir une puissance effective P_{eff} , au moins égale à la puissance réactionnelle. Ainsi l'ensemble des essais est réalisé avec un excès de puissance plasma de telle sorte que $P_{\text{eff}} = 1,5 \times P_{\text{réaction}}$. La puissance réactionnelle sera déterminée au travers du calcul de l'enthalpie réactionnelle selon la relation suivante : $P_{\text{réaction}} = \Delta_r H_{\text{réaction}} \times \dot{q}_{\text{liquide}}$, et cela pour différents débits de réactifs.

Ainsi, pour chaque condition enthalpique plasma et chaque réactif, le point de fonctionnement sera alors déterminé graphiquement, au point de rencontre de chacune des courbes,

$$\dot{q}_{\text{liquide}} = f(P_{\text{eff, plasma}}).$$

III.4. Récapitulatif des essais à réaliser

La méthodologie définie dans cette étude repose sur un fort couplage entre calculs numériques et expérimentation, les résultats de l'un venant nourrir les besoins de l'autre et vice versa. Une grille des essais expérimentaux nécessaires pour mener à bien ces deux objectifs est présentée dans le Tableau 25. La méthodologie mise en œuvre dans cette étude est synthétisée sur la Figure 31.

Tableau 25 : Récapitulatif de la méthodologie mise en œuvre dans cette étude et des essais expérimentaux associés

Essais	Tâche	But
1	Caractérisation de l'huile de pyrolyse étudiée	Apporter des informations sur l'huile de pyrolyse, nécessaires pour les essais expérimentaux & numériques
1.1	Détermination des propriétés physico-chimiques clés ($\rho, \mu, \sigma, \lambda, c_p$) et de la formule brute ($C_xH_yO_z$)	- Données nécessaires à la définition de l'huile modèle (critère hydrodynamique) - Données d'entrée nécessaires pour le modèle numérique - Données nécessaires pour les essais de gazéification
1.2	Définition d'une huile de pyrolyse modèle sur la base de 3 critères chimiques, 1 critère « énergétique » et 1 critère « dynamique des fluides »	- Simplifier la mise en place d'un modèle cinétique dans Fluent - Apporter des éléments de compréhension dans les essais 4
2	Caractérisation du fonctionnement de la torche	- Apporter des données d'entrée nécessaires pour le modèle PV d'écoulement plasma ($Q_{\text{plasma}}, P_{\text{TOT}}, \eta, \dots$) - Données nécessaires pour définir les points de fonctionnement des essais de gazéification ($Q_{\text{plasma}}, P_{\text{eff}}$)
3	Essais d'injection dans le plasma	
3.1	Caractérisation de l'injection liquide dans le dard plasma	- Données nécessaires pour définir les points de fonctionnement des essais de gazéification ($q_{\text{liq}}, P_{\text{eff}}$)
3.2	Caractérisation de l'interaction plasma-liquide	- Apporter des données d'entrée (fragmentation primaire) et de validation de l'étape 2 du modèle numérique
4	Essais de Gazéification	Evaluer l'effet thermique du plasma en termes de taux de conversion, production de goudrons et suies
4.1	Essais sur le vaporéformage de méthane	+ Apporter des données pour la validation du modèle cinétique
4.2	Essais de gazéification sur des molécules de l'huile de pyrolyse modèle	
4.3	Essais de gazéification d'huile de pyrolyse réelle	

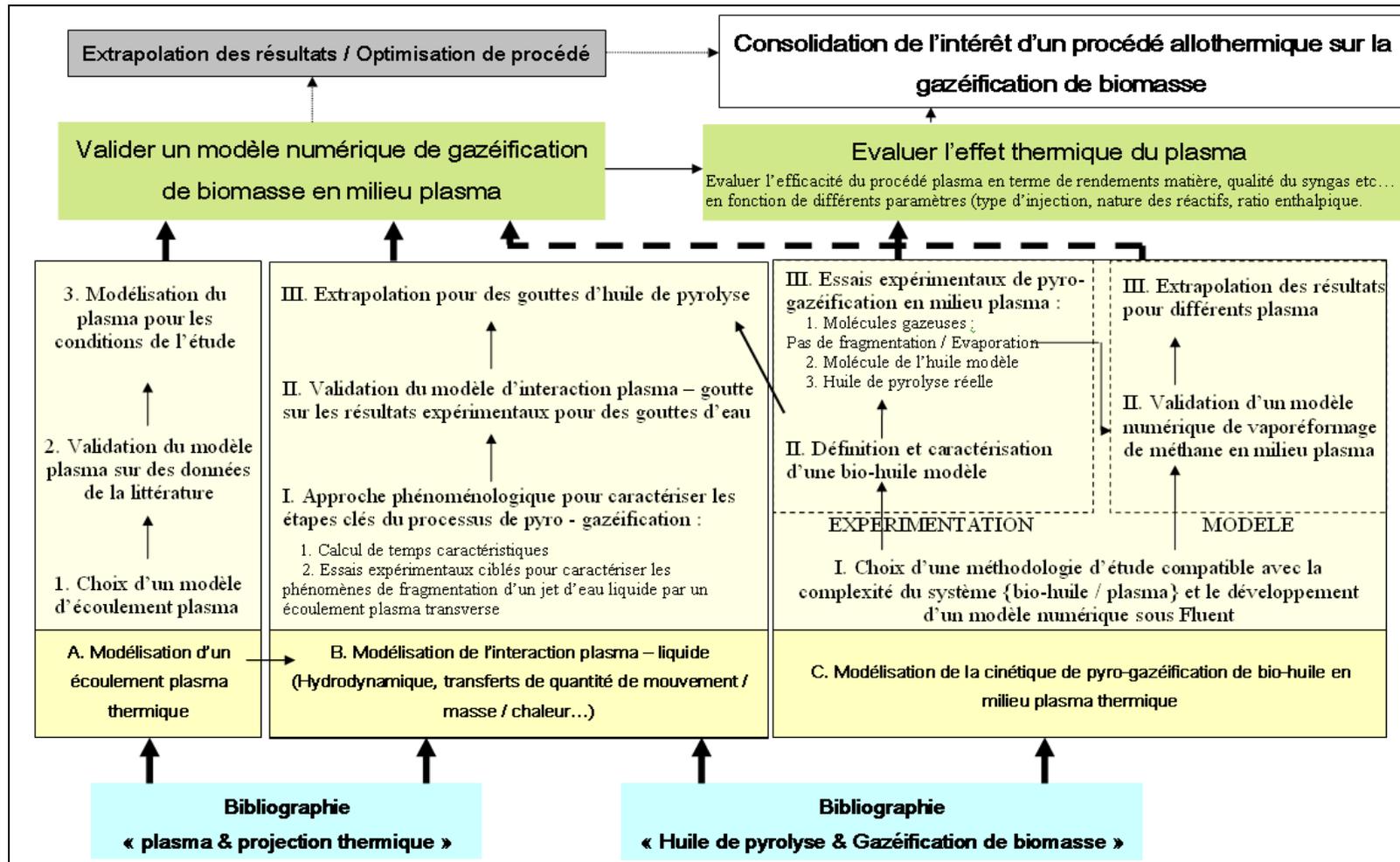


Figure 31 : Méthodologie détaillée mise en œuvre dans cette étude

IV. Dispositifs et techniques expérimentaux

Comme il a été précisé dans le Chapitre précédent, l'objectif des essais expérimentaux est double. D'une part, ils doivent permettre d'évaluer l'effet thermique du milieu plasma sur la conversion thermochimique de bio-huile et de ses molécules modèles. D'autre part, ils doivent apporter des données d'entrée et de validation, nécessaires pour le développement du modèle numérique. L'ensemble des moyens expérimentaux associés aux objectifs de cette étude est présenté et détaillé dans ce chapitre :

- Le pilote expérimental Biomap permet l'étude de la pyro-gazéification de la bio-huile et de ses molécules modèles en milieu plasma. Deux configurations d'injection des réactifs, sous forme liquide ou gazeuse, sont présentées. Une attention particulière est portée sur la description des moyens de mesure nécessaires pour quantifier l'effet thermique du plasma ainsi que sur le calcul de l'incertitude associée à ces mesures,
- Une technique de diagnostic optique, basée sur l'analyse d'images obtenues par ombroscopie a été utilisée pour caractériser la fragmentation du jet liquide par l'écoulement plasma,
- Les moyens analytiques permettant de définir et caractériser les réactifs modèles sur les critères identifiés dans le chapitre précédent sont présentés.

IV.1. Présentation du pilote expérimental BIOMAP

Les données expérimentales relatives à la conversion thermochimique de composés organiques (CH_4 , bio-huile, molécules modèles) en milieu plasma ont été obtenues sur le banc d'essais Biomap, dimensionné pour traiter environ $3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ de réactifs. Afin d'établir des bilans matières et comprendre les mécanismes clés de la conversion de bio-huile, l'installation expérimentale Biomap est fortement instrumentée (cf. Figure 32) et comporte une panoplie de prélèvements et de moyens d'analyse des goudrons, des gaz permanents et des suies qui est détaillée par la suite. La Figure 32 illustre le schéma de principe de ce banc.

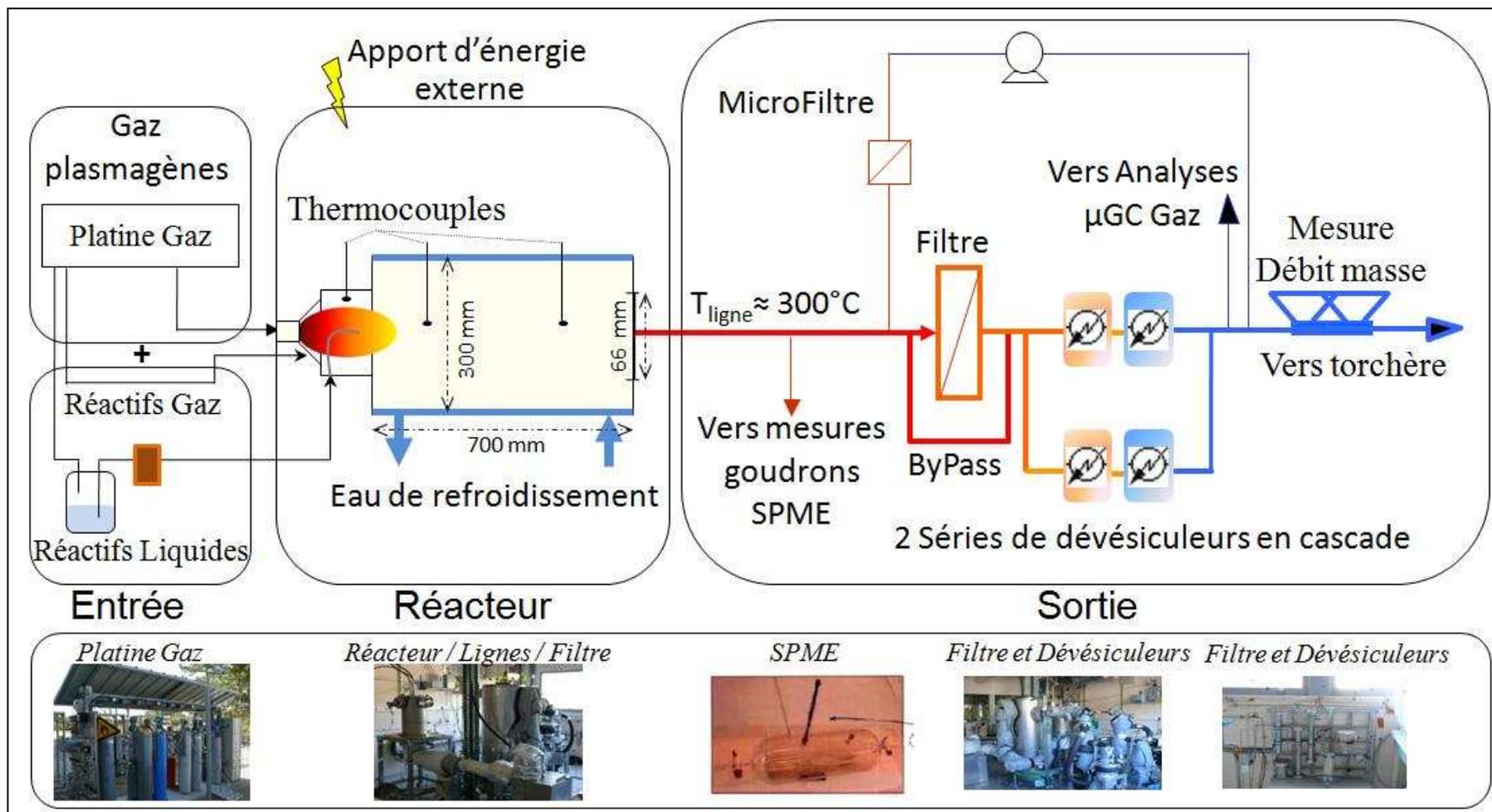


Figure 32 : Représentation schématique et illustrée du pilote expérimental BIOMAP

IV.1.1. Description du procédé

Les éléments principaux constituant la boucle d'essai sont les suivants :

- Une torche à plasma d'arc soufflé de faible puissance, dite A0025, de la société Europlasma [44],

Elle est constituée d'une cathode chaude en tungstène non refroidie et d'une anode en cuivre refroidie par une circulation d'eau. Un schéma de la torche est présenté sur la Figure 33.

Figure 33 : Schéma de coupe de la torche A0025

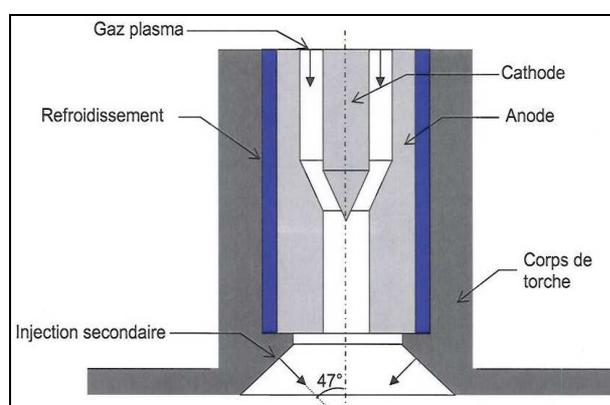


Tableau 26 : Plages de fonctionnement de la torche A0025

Gaz plasmagène	Ar, Ar-He
$d_{\text{tuyère}}$ (m)	$6 \cdot 10^{-3}$
Q_{plasma} (Nl.min ⁻¹)	20 – 100
I (A)	100 – 400
P_{TOT} (kW)	25
Rendement thermique (%)	Ar : 45 – 65 Ar-He : 50 – 70
$\eta_T = \frac{P_{\text{eff}}}{P_{\text{TOT}}}$	
Enthalpie spécifique (MJ.kg ⁻¹)	Ar : 3 – 7 Ar-He : 6 – 30

Les gaz plasmagènes sont introduits sous la forme d'un écoulement en vortex au moyen d'un diffuseur en PETP (Polyéthylentéréphtalate). L'argon, l'hélium et leur mélange sont les principaux gaz utilisés. Les caractéristiques de fonctionnement sont présentées dans le Tableau 26. Des gaz secondaires peuvent également être injectés dans l'écoulement au niveau de la sortie de tuyère sous un angle de 47° par rapport à l'axe du jet (cf. Figure 33). Cette configuration permettra d'injecter des gaz réactifs tels que le méthane. Cette torche est désignée dans la suite de l'étude sous le terme de « torche A0025 » en référence à la puissance électrique maximale pouvant être dissipée dans la tuyère ($P_{\text{TOT,max}} = 25 \text{ kW}_e$).

- Une ligne d'injection des réactifs

Pour les essais en configuration gazeuse, les gaz réactifs sont introduits via le système d'injection secondaire de la torche A0025. Le méthane a été retenu dans cette étude, car sa réaction de vaporéformage est fortement endothermique (cf. Equation I-3) et peut conduire à la formation massive de suies et/ou goudrons. Il peut être considéré comme une des molécules gazeuses caractéristique des problèmes de gazéification de biomasse, de par son caractère

réfractaire à la conversion. La vapeur d'eau nécessaire à la réaction de vaporéformage (cf. Equation I-3) est produite au moyen d'un évaporateur, permettant d'obtenir un mélange de méthane et de vapeur d'eau à 150°C avec un débit d'eau allant jusqu'à 2 kg.h⁻¹.

En configuration liquide, l'injection de type mécanique a été privilégiée et cela pour les raisons explicitées précédemment (cf. §II.3.1). Le réactif est contenu dans un réservoir en inox, pressurisé avec un gaz inerte, préférentiellement de l'argon. Un filtre métallique de 32µm, placé sur la ligne d'injection permet de prévenir un éventuel bouchage de l'injecteur de 200µm situé en aval, à l'intérieur du réacteur. De par les contraintes géométriques de la torche, l'injecteur a été positionné à 18,5mm axialement et 15mm radialement de l'axe de la sortie de torche. Une représentation schématique de ce type d'injecteur est donnée sur la Figure 34.

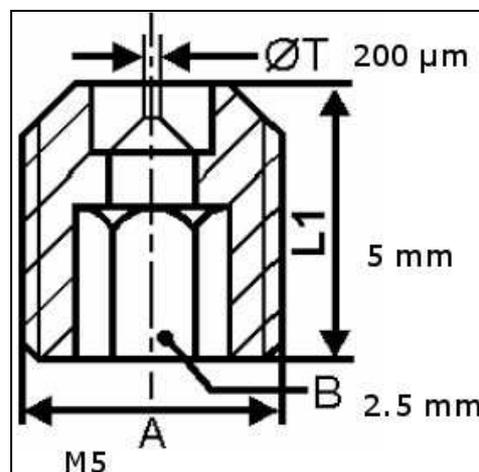


Figure 34 : Représentation en coupe de l'injecteur utilisé pour les essais en configuration liquide (Marque Nozzle-Meier)

Un refroidissement par circulation d'eau ($Q_{\text{eau}} \approx 200 \text{ L.h}^{-1}$) des lignes d'injection dans le réacteur a été mis en place afin d'éviter tout phénomène d'évaporation ou de cokéfaction.

- Le réacteur

Cette installation est constituée d'un Réacteur à Flux Entraîné (RFE) vertical surmonté du système de torche plasma décrit précédemment. Deux configurations de réacteur ont été mises en œuvre selon la configuration d'injection, gaz ou liquide, considérée. Une représentation détaillée de chacune de ces configurations est proposée sur la Figure 36 et la Figure 35.

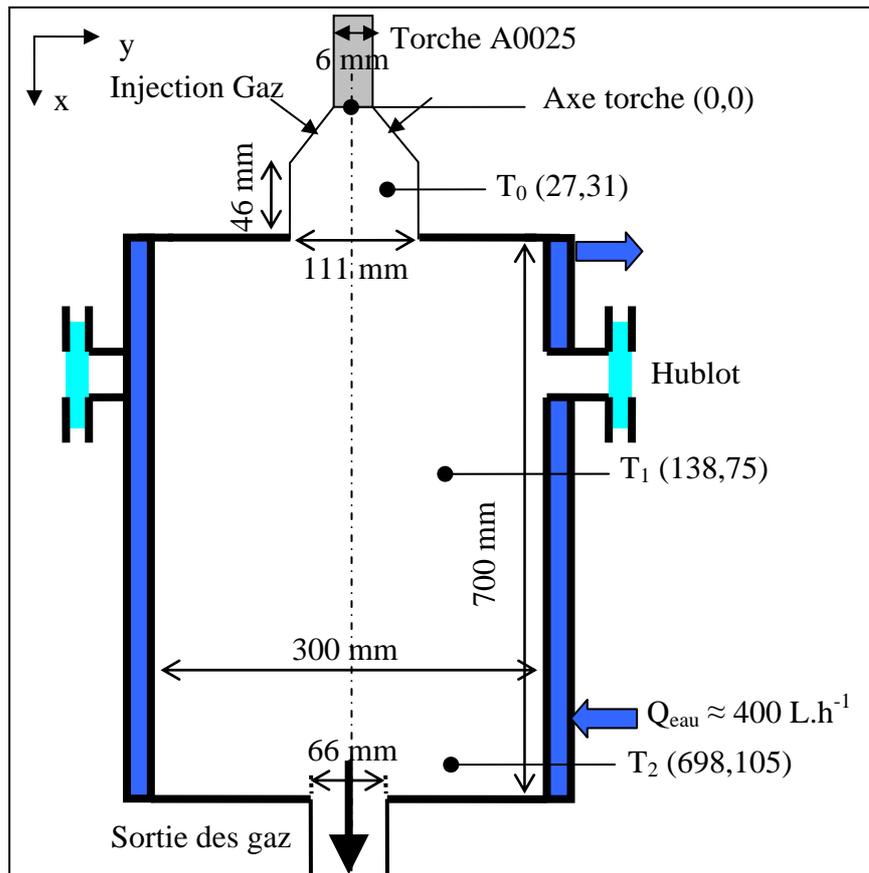


Figure 35 : Représentation schématique du réacteur refroidi utilisé en configuration gaz

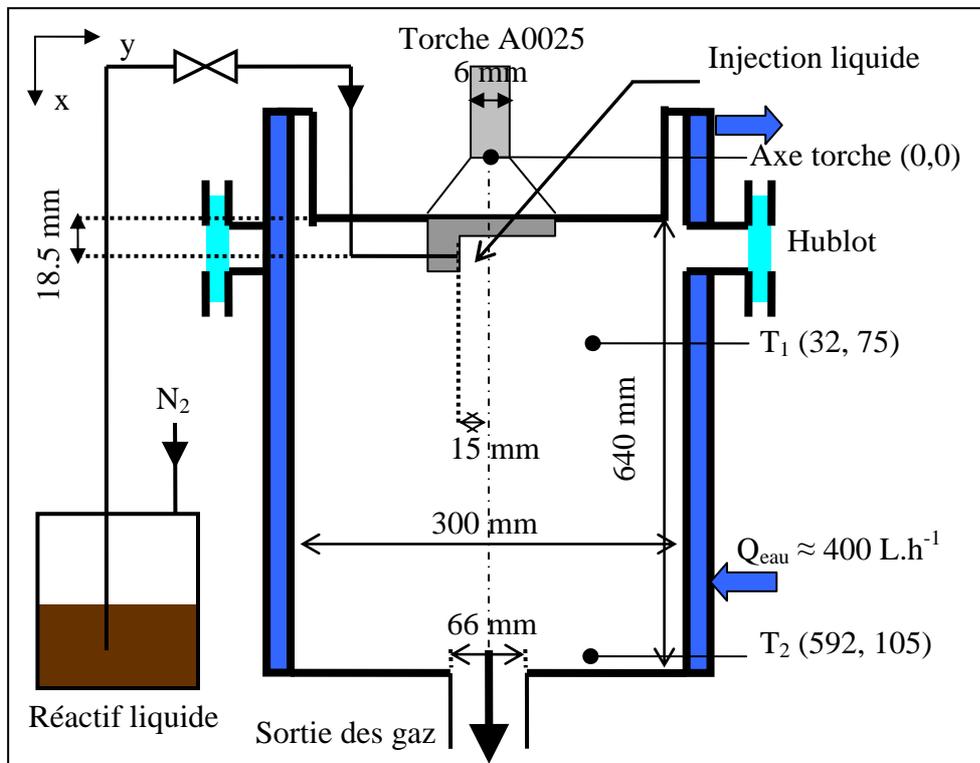


Figure 36 : Représentation schématique du réacteur refroidi utilisé en configuration liquide

Quelle que soit la configuration considérée, les parois du réacteur sont refroidies par un circuit d'eau sous pression de telle sorte que la zone réactionnelle est uniquement le plasma. Un débit d'eau d'environ 400 L.h^{-1} permet d'assurer le refroidissement du réacteur. De plus, deux hublots permettent de visualiser l'injection liquide à l'intérieur du dard plasma.

Selon la configuration de réacteur considéré, deux ou trois thermocouples (type K), positionnés à différentes hauteurs dans le réacteur, permettent de suivre en continu l'évolution de la température : le premier thermocouple est proche de la zone plasma pour la configuration gaz, le deuxième se trouve dans la partie haute du réacteur refroidi et le dernier dans la partie basse avant que les gaz ne soient entraînés dans les lignes de prélèvement et d'évacuation. Leur position, indiquée par rapport à l'axe de la sortie de torche, est précisée sur la Figure 36 et la Figure 35. Les mesures effectuées avec les thermocouples permettent de s'assurer que les niveaux de température dans le RFE sont suffisamment faibles pour figer la composition des gaz en sortie de l'écoulement plasma (trempe thermique). L'évolution de la température mesurée avec les 3 thermocouples lors d'un essai de vaporéformage de CH_4 est présentée sur la Figure 37. Une fois les réactifs injectés, la température, en dehors de la zone plasma, est inférieure à 150 et 200°C , température suffisamment faible pour négliger la conversion dans le volume réactionnel en dehors de la zone plasma.

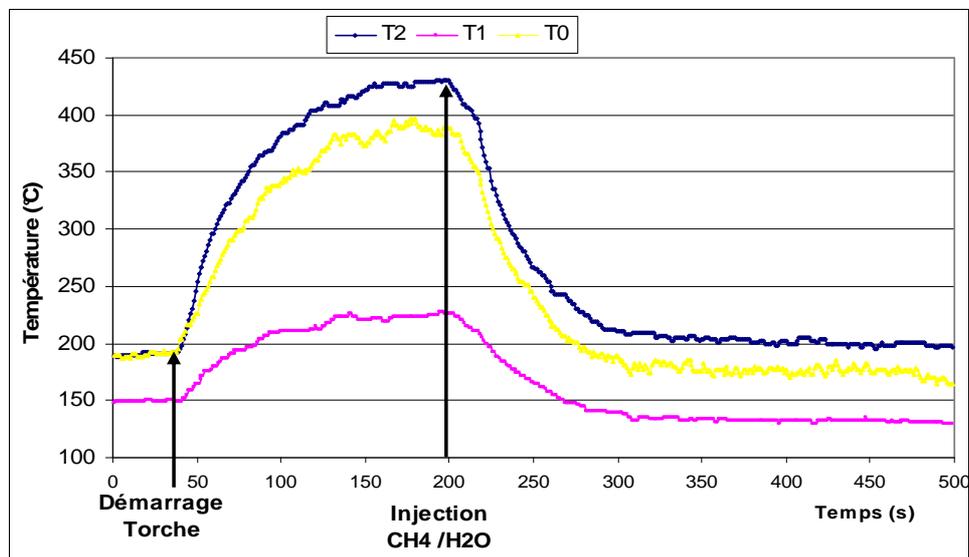


Figure 37 : Evolution de la température pour les trois thermocouples lors du vaporéformage de méthane (Plasma Argon, 20 NL.min^{-1} , $P_{\text{tot}} = 8,5 \text{ kW}$, $\eta = 46\%$, $q_{\text{CH}_4} = 0,10 \text{ g.s}^{-1}$)

- Les lignes de prélèvements

A la sortie du réacteur, ces lignes sont chauffées à environ 300°C afin d'éviter la condensation des goudrons et des suies. Des systèmes de prélèvement et de mesure de ces produits sont disposés en sortie de réacteur. Le gaz est ensuite épuré au moyen :

- D'un filtre haute température ($\approx 300 - 350^\circ\text{C}$) permettant de piéger les suies, de diamètre supérieur au micromètre, susceptibles de se former lors de la gazéification,
- De deux lots en parallèle de deux dévésiculateurs, refroidis à environ -5°C pour piéger les espèces susceptibles de se condenser (goudrons et liquide non converti). Chaque série de dévésiculateurs est utilisée en fonction des conditions de fonctionnement, l'une étant réservée aux phases transitoires de démarrage et d'arrêt, l'autre servant en régime permanent afin de réaliser les bilans matière.

Le gaz épuré est également analysé par un micro-chromatographe afin de qualifier et quantifier sa composition. Les moyens d'analyse mis en œuvre sur le pilote Biomap sont détaillés dans le paragraphe suivant (cf. §IV.1.2). Le débit de gaz sortant de l'installation est quantifié au moyen d'un débitmètre massique Coriolis. Les gaz sont ensuite envoyés dans une torchère pour y être brûlés.

IV.1.2. Moyens d'analyse

Afin de pouvoir retirer de chaque essai les données nécessaires à l'établissement des bilans matières, des taux de conversion et à la validation du modèle numérique, l'ensemble des produits formés lors des essais sont analysés. Les différentes méthodes d'analyse et d'échantillonnage spécifiques à chaque catégorie de produit sont présentées ci-dessous.

IV.1.2.1. Analyse des gaz incondensables par micro-chromatographie en phase gazeuse

Les gaz permanents sont prélevés au moyen d'une pompe en sortie des dévésiculateurs de telle sorte qu'ils soient exempts de liquide et de particules solides néfastes pour le fonctionnement du micro-GC. A la sortie de la pompe, le gaz prélevé est envoyé soit à l'évent soit vers la ligne d'analyse des gaz permanents par micro-GC, ceci afin de pouvoir régler la pression en entrée de l'appareil à 0,5 bar au moyen d'une vanne sur l'évent. Un des avantages de cet appareil d'analyse réside dans la brièveté du temps d'analyse (environ trois minutes) pour les gaz d'intérêt pour l'étude. Ainsi l'évolution de la concentration des gaz, tels que H_2 , CO , CO_2 , CH_4

et C₃H₈, est mesurée au cours du temps en continu. L'étalonnage est vérifié systématiquement avant chaque essai au moyen de bouteilles étalons de deux gammes de concentration différentes (cf. Tableau 27).

Tableau 27 : Composition des bouteilles étalons utilisées pour calibrer le μ -GC

	Proportion volumique (%)					
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	N ₂
Etalon 1	29,00	14,60	5,08	5,20	0	46,12
Etalon 2	3,07	1,00	0,10	0,05	0,05	95,73

Le principe ainsi que les caractéristiques de l'appareil sont décrits plus en détail en ANNEXE V (cf. p. 292). L'incertitude absolue sur les concentrations données par le micro-GC est de 5%.

IV.1.2.2. Analyse des goudrons

L'analyse des goudrons est un point délicat dans les procédés de gazéification de biomasse. Selon *Nozahic* [14], la difficulté réside dans (i) les problèmes de représentativité des prélèvements et d'échantillonnage, (ii) la condensation des goudrons sur les parois des lignes qui doivent alors être impérativement chauffées au-delà de la température de condensation ($T_{\text{condensation, max}} \approx 300^{\circ}\text{C}$) et par conséquent (iii) les incertitudes relatives à l'analyse des goudrons.

Dans le cadre de cette étude, la méthode choisie est basée sur le mode d'échantillonnage par SPME (Solid Phase Micro Extraction) [247]. C'est une méthode d'extraction sans solvant où les composés sont extraits par adsorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère [248]. Une description plus détaillée de cette méthode est proposée en ANNEXE V (cf. p. 289). L'objectif dans cette étude est de donner des tendances en terme de quantité des goudrons formés. En se basant sur les travaux de *Brothier et al* [244, 245], l'échantillonnage a été réalisé en mode statique, à la fin de l'essai de gazéification, durant une heure, à une température de 50°C, contrôlée au moyen d'un thermocouple type K plongé dans l'ampoule (cf. Figure 38). Une seule mesure est réalisée par essai. Un schéma du dispositif d'échantillonnage est proposé sur la Figure 38. Les analyses sont ensuite réalisées par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de type spectrométrie de masse. L'ensemble de ces éléments est décrit plus précisément en ANNEXE V.

IV.1.2.3. Analyse des suies

La masse des suies formées est mesurée en sortie du réacteur de gazéification par prélèvement d'une partie du flux gazeux dont le débit est mesuré par un débitmètre à bille de la marque Brooks ShowRate et par passage sur un filtre en fibre de verre ($\approx 1 \mu\text{m}$). L'ensemble des filtres et support sont chauffés à 300°C . La Figure 39 illustre le mode de prélèvement des suies. Avant et après chaque essai, le filtre est pesé au moyen d'une balance de précision (10^{-4} g) pour obtenir la masse de matière déposée. Lors des essais de vaporéformage de méthane, des analyses complémentaires par microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées à l'Université de Limoges pour caractériser la morphologie des suies formées.

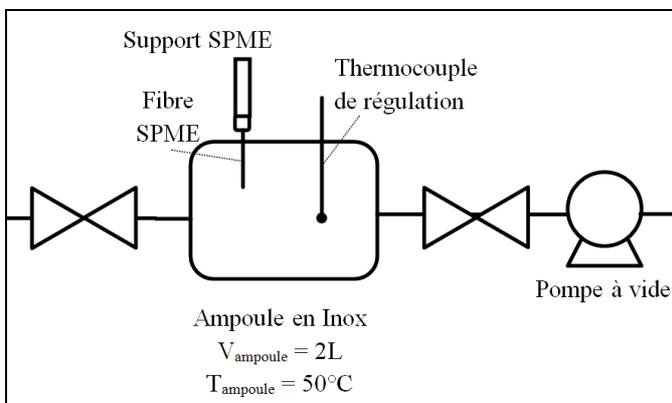


Figure 38 : Schéma de principe de la ligne de prélèvement par SPME sur Biomap

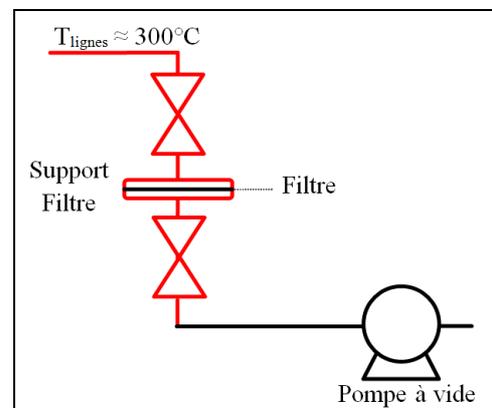


Figure 39 : Schéma de principe de la ligne de prélèvement des suies

Remarque : il est à noter que lors des essais de gazéification de liquide, des problèmes de prélèvement ont été constatés, liés à l'entraînement du liquide par l'écoulement gazeux dans la pompe d'aspiration ce qui empêche une mesure quantitative de la masse des suies.

IV.1.3. Déroulement d'un essai type

L'ensemble des étapes conduites avant, pendant et après un essai de gazéification type est décrit ci-après.

1. Caractérisation de l'écoulement plasma sélectionné.

Cette étape a pour objectif de déterminer expérimentalement les grandeurs macroscopiques caractéristiques de l'écoulement (U , P_{TOT} , P_{th} , η_{th} etc..., cf. §II.2.2.2). Elle est réalisée sur le jet

de plasma sans injection de matière liquide ou gazeuse à traiter. Les données obtenues dans cette première étape permettent de définir les points de fonctionnement de la torche plasma.

2. Définition d'un point de fonctionnement.

Cette deuxième étape qui n'est mise en œuvre que pour la configuration d'injection de liquide, consiste à déterminer le couple (débit de réactif ($q_{réactif,i}$) et conditions plasma) (i) assurant la puissance effective nécessaire à la réaction et (ii) permettant la pénétration des réactifs dans le dard de l'écoulement plasma. Un tel point de fonctionnement est déterminé par comparaison des résultats issus:

(i) Du calcul de l'enthalpie de réaction standard de pyro-gazéification du réactif $C_xH_yO_z$ à partir des données thermodynamiques de la base NIST [237]. La puissance associée à une telle réaction est calculée en fonction du débit de réactif injecté : $P = \Delta rH^\circ \times Q_{m,CxHyOz}$. La torche plasma doit alors fournir une puissance au moins égale à celle calculée. Dans la mesure du possible, un facteur 1,5 a été considéré afin de ne pas être limité pas l'énergie disponible pour la réaction.

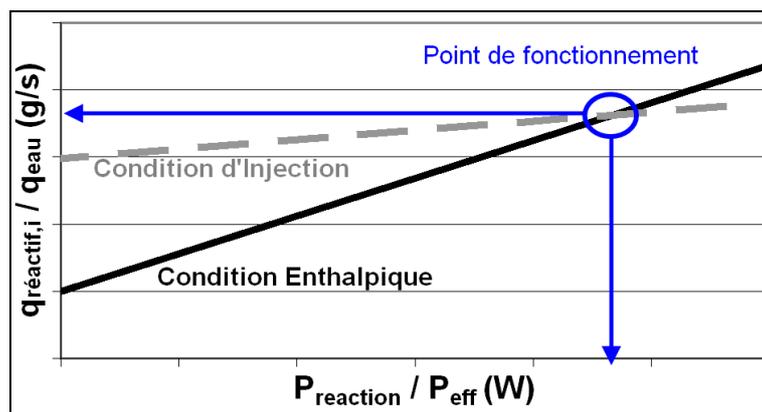


Figure 40 : Définition expérimentale d'un point de fonctionnement par comparaison de la courbe caractéristique des conditions d'injection (gris) et des conditions enthalpiques (noir)

(ii) De la qualification expérimentale, par visualisation, des conditions optimales d'injection d'un jet d'eau liquide dans l'écoulement plasma. Pour différents débits de gaz plasmagènes, le débit d'eau liquide (q_{eau}) lui assurant une quantité de mouvement suffisante pour permettre sa pénétration au cœur du jet de plasma est déterminé pour différentes puissances électriques (P_{eff}) dissipées dans le jet de plasma. Ces mesures permettent de tracer la courbe q_{eau} en fonction de P_{eff} .

Finally this operating point is determined graphically as illustrated in Figure 40.

For the configuration of matter injection to be treated under gaseous form, in the absence of being able to visualize the penetration of reagents in the plasma jet, only the enthalpic criterion is considered in such a way that the effective power of the plasma is in excess. It has been fixed at 1.5 times the power necessary for the reaction.

3. Essai de gazéification à proprement parler.

The test is carried out on the pilot Biomap described previously. For each test the measurements listed in Table 28 are carried out.

Tableau 28 : Mesures réalisées sur le pilote expérimental Biomap à chaque essai

Mesures réalisées	Unité	Notation	Type de mesure
ENTREE			
Mesures relatives au plasma			
- Débit du gaz plasmagène (Ar et/ou He)	NL.min ⁻¹	Q _{plasma,i}	En ligne
- Tension d'arc	V	U	En ligne
- Intensité du courant d'arc	A	I	En ligne
- Débit d'eau de refroidissement de la torche	L.min ⁻¹	Q _{plasma,eau}	En ligne
- Température de l'eau de refroidissement	K	T _e , T _s	En ligne
Mesures relatives aux réactifs – Configuration gazeuse			
- Débit de CH ₄	NL.min ⁻¹	Q _{CH4}	En ligne
- Débit de vapeur d'eau	kg.s ⁻¹	q _{H2O}	En ligne
Mesures relatives aux réactifs – Configuration liquide			
- Masse de réactifs injectée	kg	m _{réactifs}	Hors ligne
- Temps de l'essai	s	t _{réactifs}	
REACTEUR			
- Température dans le réacteur (Zone plasma- 1, Zone refroidie haute-2 et basse-3)	K	T _{réact,1,2ou,3}	En ligne
SORTIE			
- Débit total de gaz	kg.s ⁻¹	q _{TOT,s}	En ligne
- Pourcentage volumique des gaz permanents (H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ et C ₃ H ₈)	Sans	xi	En ligne (Toutes les 3min)
- Masse de suies	g	m _{suie}	Hors ligne
- Débit du flux gazeux prélevé pour la mesure de suie	NL.min ⁻¹	Q _{suie}	En ligne
- Temps de prélèvement des suies	s	t _{suie}	
- Masse de matières condensables	g	m _{GCond}	Hors ligne

From a procedural point of view, the set of flows entering and leaving the installation are quantified either directly on line, or off line, that is to say that the measurements are carried out

une fois l'essai terminé et intègrent l'ensemble des éventuelles fluctuations de l'essai (Réactif, Suies, Gaz condensables).

IV.1.4. Exploitation des résultats d'un essai

IV.1.4.1. Bilans matières et taux de conversion

Pour chaque essai, les bilans matières ainsi que les taux de conversion sont calculés à partir des mesures expérimentales (cf. Tableau 28) selon, les équations explicitées ci-dessous.

- **Bilan matière**

Quatre bilans matières sont réalisés, à savoir **un bilan global** décrit par l'Equation III-13 :

$$\underbrace{\dot{q}_{\text{réactifs}} + \dot{q}_{\text{plasma}}}_{\text{Entrée}} = \underbrace{\dot{q}_{\text{GP}} + \dot{q}_{\text{plasma}} + \dot{q}_{\text{suie}} + \dot{q}_{\text{GCond}}}_{\text{Sortie}}$$

Et **un bilan sur chaque espèce C, H, O** décrit par l'Equation III-14 :

$$\underbrace{\dot{q}_{\text{réactifs},i}}_{\text{Entrée}} = \underbrace{\dot{q}_{\text{GP},i} + \dot{q}_{\text{suie},i} + \dot{q}_{\text{GCond},i}}_{\text{Sortie}}$$

Ces derniers bilans permettent d'évaluer dans quelle mesure toutes les espèces formées durant l'essai ont été quantifiées. Les hypothèses suivantes sont considérées dans les calculs:

- Les gaz plasmagènes étant des gaz inertes, leur débit volumique rapporté aux conditions standard est conservé entre l'entrée et la sortie du réacteur selon l'égalité suivante:

$$\underbrace{\sum_i \dot{Q}_{\text{plasma},i}}_{\text{Entrée}} = \underbrace{\sum_j \dot{Q}_{\text{plasma},j}}_{\text{Sortie}} \cdot \text{La mesure par micro-GC donnant accès à une fraction}$$

volumique, le débit de chaque gaz permanent est donc calculé sur la base de cette conservation selon l'Equation IV-1.

$$\dot{Q}_{\text{GP},i} = \frac{y_i \times \dot{Q}_{\text{plasma}}}{1 - \sum_i y_i} \quad \text{Equation IV-1}$$

- La masse des suies est supposée négligeable dans le bilan matière,

- Tous les gaz condensables (réactif non converti, goudrons) sont récupérés dans les dévésiculeurs ou lors de la phase de nettoyage des lignes.

- **Taux de conversion**

Pour une réaction de pyro-gazéification donnée : $C_xH_yO_z + (x-z) H_2O \rightarrow xCO + (x-z+y/2) H_2$, quatre taux de conversion sont calculés. Ils permettent d'évaluer l'efficacité de la transformation thermochimique.

- Le taux de conversion global η , $\eta = \frac{Q_{C_xH_yO_z,converti}}{Q_{C_xH_yO_z,introduit}}$
- Le taux de conversion sur chaque espèce η_i . Dans le cas du carbone, il s'exprime selon l'égalité suivante, dans l'hypothèse où la contribution des suies et des goudrons est

$$\text{négligeable : } \eta_c = \frac{Q_{C,converti}}{Q_{C,introduit}} = \frac{\overbrace{Q_{CO} + Q_{CO_2} + Q_{CH_4}}^{\text{Gaz Permanents}}}{xQ_{C_xH_yO_z,introduit}}.$$

Si les bilans matières sont vérifiés, les taux de conversion global et par espèce doivent être identiques.

- Le taux de conversion en CO η_{CO} , défini en supposant le schéma réactionnel de la réaction

$$\text{ci-dessus vérifié: } \eta_{CO} = \frac{Q_{CO,formé}}{Q_{CO,théorique}} = \frac{Q_{CO,formé}}{xQ_{C_xH_yO_z,introduit}}.$$

IV.1.4.2. Incertitudes sur les données nécessaires pour l'exploitation des résultats

Les incertitudes relatives aux mesures effectuées lors d'un essai sont détaillées en ANNEXE VI dans le Tableau 64. Celles relatives aux grandeurs calculées sur la base de ces mesures (η , Peff, Q_{H_2} , etc...) ont été déterminées systématiquement pour l'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans le Chapitre V. Une telle démarche permet d'évaluer dans quelle mesure les variations observées d'un essai à l'autre sont significatives et par conséquent permettent de conclure quant à l'effet thermique du plasma sur la gazéification de bio-huile.

IV.2. Diagnostic optique

Afin de caractériser les interactions entre le jet de liquide et l'écoulement plasma dans le but d'alimenter le modèle numérique, des observations expérimentales ont été réalisées grâce à une

technique d'imagerie basée sur l'ombroscopie et utilisant un microscope longue distance. Le dispositif permet de visualiser intégralement le processus de fragmentation du jet de liquide, de déterminer le diamètre et la vitesse d'un grand nombre de gouttes en une seule acquisition tout en répondant aux contraintes du milieu plasma, liées notamment à sa forte luminance ainsi qu'à la déformation des gouttes d'une forme sphérique vers une forme aplatie..

IV.2.1. Principe de la microscopie longue distance

La microscopie longue distance permet d'obtenir une image des gouttes et, en utilisant un logiciel de traitement d'images, de les dénombrer et d'analyser leur distribution. Dans cette étude, un objectif dit « à visée lointaine » avec un fort grossissement mais une profondeur de champ acceptable est utilisé afin de visualiser des gouttes de relativement faibles diamètres ($\approx 50\mu\text{m}$) dans une fenêtre de visualisation grande ($\approx 1 - 10\text{mm}$) devant les dimensions du jet de liquide et des gouttes ($\approx 10\mu\text{m} - 200\mu\text{m}$). De plus, un laser nanoseconde pulsé de forte puissance (Classe 4, type laser Nd :YAG), couplé à un diffuseur est utilisé afin de réduire les temps de pose, limitant le bougé des particules tout en éclairant une large fenêtre de visualisation. Enfin, un éclairage par l'arrière, dit ombroscopique est également utilisé pour obtenir de meilleurs résultats. Une illustration de ce système est donnée sur la Figure 41.

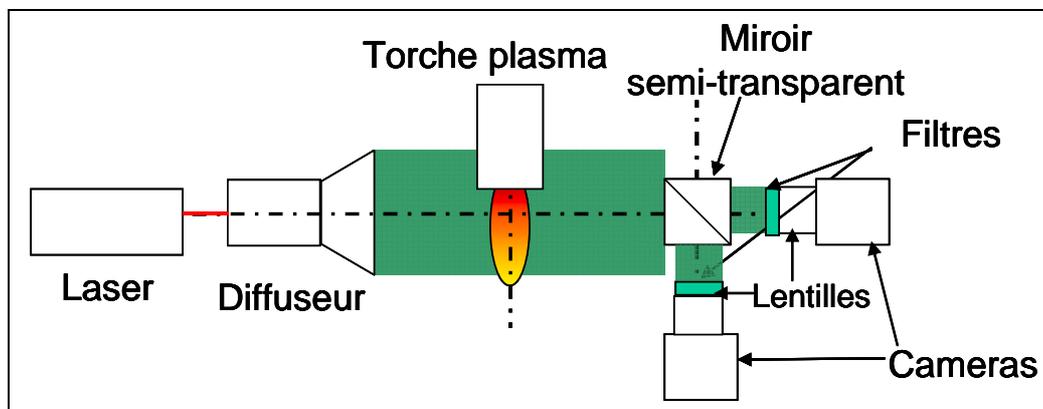


Figure 41 : Illustration du principe de fonctionnement du diagnostic optique

IV.2.2. Caractéristiques

Le système utilisé dans cette étude est fourni par la compagnie LaVision [249]. Il est composé des éléments suivants:

- Un laser à double pulse Nd:YAG utilisé comme source lumineuse de forte puissance pouvant occulter le rayonnement du plasma dans la longueur d'onde laser et à faible temps de pose comparé à la vitesse de déplacement des gouttes.

Tableau 29 : Caractéristiques techniques du laser

Classe	4
Type	Nd:YAG
Longueur d'onde	532 nm
Fréquence de tir	15 Hz
Diamètre du faisceau	5 mm
Energie max.	140 mJ
Durée d'impulsion	8 ns

Il est composé de deux cavités, chacune envoyant une impulsion lumineuse monochromatique cohérente. Chaque impulsion est séparée de quelques microsecondes. Les caractéristiques techniques du laser sont présentées dans le Tableau 29.

- Un système d'éclairage comprenant un diffuseur dont le rôle est d'éclairer une large fenêtre de visualisation du phénomène de fragmentation, et une lame de fluorescence (Rhodamine) afin de casser la cohérence des faisceaux sortant du laser. En effet, ce phénomène n'est pas souhaitable car il génère des interférences conduisant à l'obtention d'images bruitées. En sortie de ce dispositif, le diamètre du faisceau d'éclairage est d'environ 120 mm et l'intensité lumineuse maximale se situe à 400 mm de la sortie du diffuseur. La fluorescence modifie la longueur d'onde du signal la décalant vers le rouge ($\lambda = 580\text{nm}$). La durée d'un pulse est quant à elle augmentée à 20 ns au lieu de 8 ns en sortie de laser,
- Une lame semi-transparente, située après la zone d'étude, qui permet de répartir les images issues du réacteur sur deux axes orthogonaux. Elle n'est utilisée que lorsque des mesures de vitesse et de granulométrie sont couplées. Elle laisse passer 50% du signal lumineux sur la caméra colinéaire au faisceau et réfléchit le complément sur l'autre caméra,
- Un filtre interférentiel vissé sur les caméras. Il est centré sur la longueur d'onde du signal de fluorescence à 580 nm avec une bande passante ± 15 nm, permettant d'éliminer la majeure partie du rayonnement plasma. Ce dernier est intense, mais son spectre est large. De ce fait, l'intensité du signal lumineux issu du système laser n'est pas occultée par le rayonnement du plasma à 580 nm,
- Un objectif, permettant de réaliser la mise au point dans le plan de calibration. Dans cette étude, l'ensemble des mesures a été réalisée dans le plan médian de la torche. De plus, des

objectifs de 105 et 180 mm de focale ont été utilisés pour obtenir un grossissement suffisant pour observer les mécanismes de fragmentation,

- Une ou deux caméras CCD (1376x1040 pixels), selon le type d'acquisitions réalisées. Ainsi pour les mesures de granulométrie, une seule caméra est suffisante. La configuration à deux caméras est utilisée pour les mesures de vitesse des gouttes. Elles permettent d'enregistrer les images ombroscopiques de la fragmentation du jet liquide qui seront retraitées par la suite par un logiciel de traitement d'image. La durée d'acquisition varie entre 500 ns et 1000 ms,
- Un ordinateur équipé du logiciel Davis 7.0 (LaVision, [249]) permettant d'une part de régler les paramètres de fonctionnement du système laser et d'autre part de retraiter et d'analyser les images.

IV.3. Moyens analytiques mis en œuvre pour la définition d'une huile de pyrolyse modèle

Le besoin a été identifié de définir une huile de pyrolyse modèle permettant de rendre compte du comportement de la bio-huile dans l'écoulement plasma au travers de quelques molécules sélectionnées. La méthodologie expérimentale décrite au Chapitre III a conduit à définir les mesures expérimentales à réaliser pour caractériser et comparer les huiles de pyrolyse réelle et modèles. Les moyens expérimentaux associés à chacune d'entre elles sont présentés dans le Tableau 30. Les analyses physico-chimiques et élémentaires de l'huile de pyrolyse ont été réalisées par un laboratoire externe (IFP, Solaize). L'ensemble des appareils d'analyse utilisés dans la définition de l'huile modèle est présenté en ANNEXE V (cf. p. 293).

Tableau 30 : Récapitulatif des mesures réalisées et des moyens associés pour définir une huile modèle

Type de mesures	But	Moyens expérimentaux
Analytique	Caractériser la composition chimique de l'huile de pyrolyse et de ses familles	GC/MS (cf. §2) Analyse élémentaire C,H,O
Thermogravimétrique	Tenir compte du caractère multi-composé de l'huile lors de son évaporation	ATG (cf. §4)
« Energétique »	Caractériser l'enthalpie de formation des huiles réelle et modèles pour comparer l'énergie nécessaire à leur transformation	Bombe calorimétrique (cf. §5)
Physico-chimique	Caractériser les propriétés clés du processus (ρ , μ , σ)	ρ : mesure par pesée μ : viscosimètre rotationnel σ : méthode de l'anneau

V. Résultats expérimentaux

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux associés aux essais identifiés et définis dans les deux chapitres précédents. Les essais expérimentaux doivent permettre d'apporter (i) des éléments de consolidation quant à l'effet d'un plasma thermique sur la pyro-gazéification de biomasse en terme de composition du gaz de synthèse, de taux de conversion et de présence d'impuretés et (ii) des données d'entrée et de validation, nécessaires pour le développement du modèle numérique d'interaction plasma-gouttes. Ils ont été regroupés en trois parties principales, distinctes les unes des autres qui s'intéressent respectivement à:

- La définition d'une huile de pyrolyse. Cette partie a pour objectif de déterminer les principales caractéristiques physico-chimiques et la composition chimique de l'huile de pyrolyse. De plus, les résultats concernant la définition d'une huile de pyrolyse modèle sont présentés. Ils reposent sur la confrontation des résultats des analyses chimiques et thermogravimétriques réalisées sur chacune des familles de l'huile, ces dernières ayant été obtenues via des extractions successives avec des solvants comme cela a été précisé dans le chapitre bibliographique §II.1.2,
- Les essais de pyro-gazéification en milieu plasma thermique. Les résultats sont présentés systématiquement en termes de composition du gaz de synthèse, de taux de conversion et, lorsque ces données ont pu être acquises, de présence d'impuretés organiques de type suies et goudrons. L'influence de l'enthalpie spécifique du plasma, de la configuration d'injection de la matière à traiter et de la nature des réactifs est évaluée sur l'ensemble des résultats,
- L'étude de la fragmentation du jet de liquide par le plasma. Sur la base de l'analyse des images des gouttes dans le jet de plasma, la phénoménologie impliquée dans les mécanismes de fragmentation ainsi que la distribution du diamètre de gouttes sont présentées. Ces résultats permettent d'apporter des éléments nécessaires au développement du modèle numérique.

V.1. Définition d'une huile de pyrolyse modèle en vue d'une étude cinétique en milieu plasma

V.1.1. Caractérisation de l'huile de pyrolyse réelle

L'huile avec laquelle l'étude a été réalisée est issue d'une pyrolyse flash de bois de pin, un bois tendre, selon le procédé à cône rotatif proposé par BTG (*Biomass Technology Group*) [77, 250] et décrit précédemment (cf. §II.1). Afin de prévenir le vieillissement de l'huile, le produit a été conservé à l'abri de la lumière et à une température de l'ordre de 6°C. De plus, il a été filtré à 25µm.

Etant donné la complexité et la variabilité de la composition des huiles et de leurs propriétés physico-chimiques, il a été décidé de conduire des analyses pour caractériser spécifiquement l'huile mise en œuvre dans cette étude. Ainsi les principales propriétés jouant a priori un rôle clé dans le processus de pyro-gazéification par plasma ont été déterminées. De plus, une analyse de la composition chimique a également été réalisée. Les résultats sont présentés dans la suite de ce paragraphe.

V.1.1.1. Propriétés physico-chimiques

La caractérisation des principales propriétés physico-chimiques a été réalisée sur un échantillon d'huile de pyrolyse représentatif des 100 L de bio-huile disponibles. Cet échantillon a été obtenu à l'issue du mélange de trois prélèvements distincts, réalisés dans chacun des trois containers de stockage de 40 L après agitation.

Les analyses ont été menées pour trois températures 20, 40 et 60°C. A noter que les résultats à 60°C sont affectés d'une plus grande incertitude du fait de l'évaporation des espèces volatiles (méthanol, acide acétique, eau etc...). Les résultats sont présentés dans le Tableau 31. En l'absence de méthode de caractérisation standard spécifique à ces huiles, chaque norme utilisée est indiquée. Cependant, dans la mesure du possible, les normes préconisées par *Oasmaa* [81, 251] ont été mises en œuvre.

Deux propriétés remarquables sont observées, à savoir la relative faible viscosité et la forte teneur en eau comparées aux valeurs proposées dans la littérature (cf. Tableau 7).

Tableau 31 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de pyrolyse

Propriétés	Unités	Norme	T (°C)		
			20	40	60
Masse volumique	kg.m ⁻³	ASTM D4052	1184,5	1167,5	1149,5
Viscosité Cinématique	mm ² .s ⁻¹	ASTM D445	21,44	13,28	3,86
Tension de surface Huile- Air	mN.m ⁻¹	NF 14370	35,6	25,8	23,8
Conductivité thermique	W.m ⁻¹ .K ⁻¹	*	0,271	0,278	0,283
Capacité thermique massique	J.kg ⁻¹ .K ⁻¹	ISO 11357-4	3150	4570	8090
Teneur en eau	% pds	NF T 60-154	28,1		
Analyses élémentaires**	% pds Sur base humide	ASTM D5291	CH _{2,26} O _{0,93}		
C			40,73	41,55	
H			7,83	7,78	
N			0,13	0,15	
O			51,27	50,51	
S			< 0,1		

* Mesure réalisée selon la méthode stationnaire à 2 flux

** Mesures réalisées par deux laboratoires différents. Les résultats d'analyses des deux laboratoires sont présentés dans le Tableau ci-dessus pour chaque élément (C, H, N et O). La formule brute moyenne de l'huile a été obtenue en considérant la moyenne de ces deux analyses pour chaque élément

V.1.1.2. Définition de familles constitutives de l'huile de pyrolyse

Afin d'étudier la composition chimique de l'huile de pyrolyse, la démarche proposée par certains auteurs [89, 90] (cf. §II.1.2) reposant sur des extractions successives avec différents solvants a été mise en œuvre. Au total trois extractions utilisant respectivement l'eau, le diéthyléther et le dichlorométhane comme solvants ont été réalisées conduisant à l'obtention de quatre familles distinctes à savoir :

- La partie dite «Non Soluble dans l'Eau» constituée de la Partie Non Soluble dans l'Eau Soluble dans le Dichlorométhane (PNSESD) et de celle Non Soluble dans l'Eau Non Soluble dans le Dichlorométhane (PNSSENSD),
- La partie «Soluble dans l'Eau» constituée des parties Soluble dans l'Eau Soluble dans le diéthyléther (PSESE) et Soluble dans l'Eau Non Soluble dans le diéthyléther (PSENSE).

La Figure 42 illustre le protocole expérimental mis en œuvre pour séparer l'huile de pyrolyse selon les quatre familles présentées précédemment. Pour plus de détail quant au mode opératoire, on pourra se tourner vers les travaux de *Garcia et al* [89]. Il est à noter que les extractions au toluène et méthanol proposées dans les modes opératoires de la littérature n'ont

pas été réalisées : en effet, une étude préalable a montré le peu d'influence de ces étapes sur la proportion des familles obtenues.

La répétabilité du mode opératoire a été vérifiée en réalisant ces extractions deux fois de suite. Des pertes massiques ont été observées, d'environ 10% dont la cause réside principalement dans l'évaporation des composés les plus volatils lors des étapes d'évaporation nécessaires pour éliminer le solvant (Eau, diéthylEther ou Dichlorométhane). Ces pertes sont considérées comme provenant de la PSE.

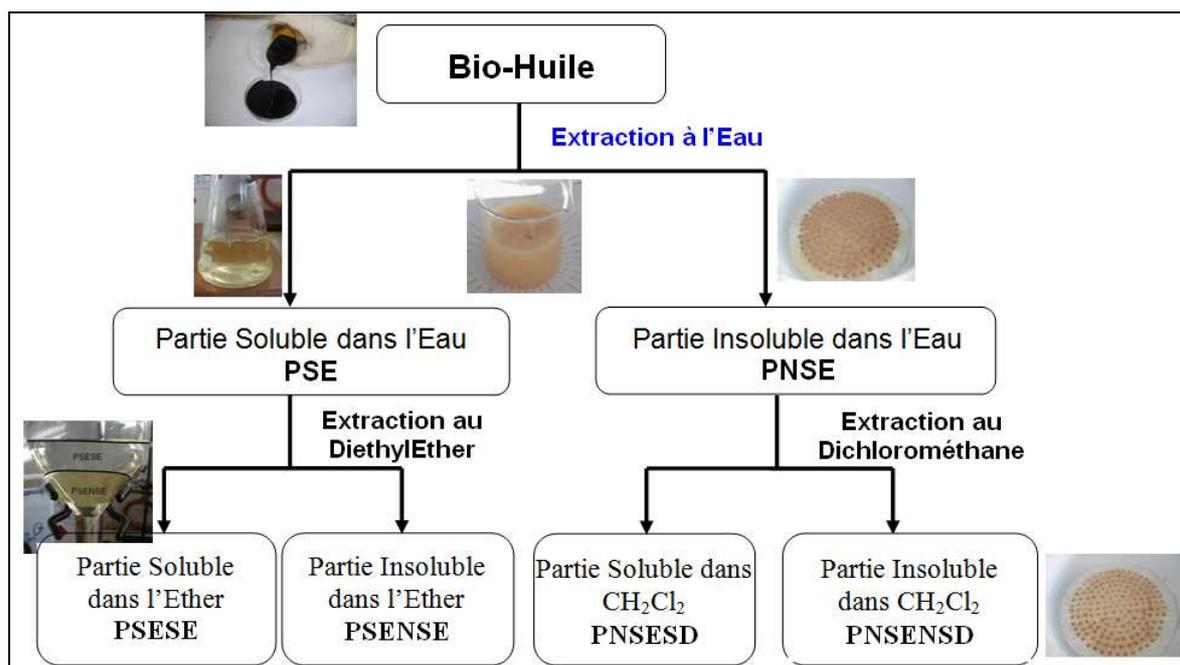


Figure 42: Protocole expérimental de séparation d'une huile de pyrolyse

Tableau 32 : Proportions massiques des différentes familles de l'huile de pyrolyse

Fraction	Proportion (%pds)		
	Etude ci-présente (Ecart Relatif %)	Ecorce de bois tendres [89]	Pin [83]
PNSE	29 (1%)	19,1	14,4
PNSESD	25 (0%)	11,5	13
PNSENSD	4 (1%)	7,6	1,4
PSE	71 (1%)	80,9	85,6
PSESE	19 (1%)	23,6	21,7
PSENSE	14,9 (3%)	33,6	36,1
Eau	28,1*	23,7	27,8
Pertes	9 (3%)	Non mentionnées	

* Données non mesurées. Issues des résultats d'analyse présentés précédemment (cf. Tableau 31)

La proportion de chacune des familles est présentée dans le Tableau 32. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour des huiles de pyrolyse issues du même type de biomasse, à savoir un bois tendre, le pin. Les mêmes tendances sont observées qualitativement mais des différences quantitatives apparaissent et reflètent le caractère unique de chaque huile en fonction du procédé utilisé, de son vieillissement etc.

V.1.1.3. Caractérisation des familles de l'huile de pyrolyse

Des analyses chimiques par GCMS et thermogravimétrie ont été réalisées sur chacune des fractions identifiées précédemment dans le but de préciser la composition chimique de l'huile de pyrolyse étudiée et ainsi dégager des molécules caractéristiques. Les résultats des analyses GCMS sont détaillés en ANNEXE V (cf. p. 290) tandis que les signaux thermogravimétriques sont présentés de la Figure 43 à la Figure 46. Les résultats des analyses thermogravimétriques sont présentés au travers de la dérivée de la variable α , représentant ainsi la vitesse d'évaporation normée par rapport à la masse d'échantillon évaporé : $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{m_0 - m(t)}{m_0 - m_c}$, où m_0 ,

m_c et $m(t)$ représentent respectivement la masse de l'échantillon initial, à l'instant t et celle du résidu carboné recueilli en fin d'essai. Les essais ont été réalisés à 25 K.min^{-1} .

La confrontation de ces deux types d'analyse a permis de dégager sept coupes chimiques caractérisées par des propriétés chimiques et des températures d'ébullition moyennes similaires :

1. Les composés apolaires volatils (jaune), observés dans les fractions insolubles dans l'eau (PNSESD et PSENSED), sont caractérisés par des températures d'évaporation aux alentours de 100°C . Les analyses GCMS, détaillées en ANNEXE VII ont permis de les identifier principalement à du p-Xylène, toluène, benzène ainsi que leurs dérivés,
2. Les composés polaires volatils (rose), contenus dans les fractions solubles dans l'eau (PSESE et PSENSE) sont associés aux pics thermogravimétriques entre 100 et 120°C . Les molécules caractéristiques de cette famille sont l'acétaldéhyde, le propanal, l'acide acétique et l'eau,

Remarque : les composés volatils composant les familles 1 et 2 ont été mis en évidence en réalisant des analyses GCMS sur des prélèvements effectués par SPME de l'espace de tête d'un échantillon d'huile de pyrolyse (cf. ANNEXE VII - Tableau 67)

3. Les composés phénoliques substitués (bleu – orange) sont présents dans chaque fraction. Ils sont composés de molécules phénoliques dont le motif de base est le phénol auquel

est substitué des groupements alkyls, méthoxy etc. Ils s'évaporent entre 160 et 280°C. Les molécules caractéristiques de cette famille sont le phénol, le 2-méthoxy phénol, le 2-méthoxy-4methyl phénol, l'eugénol etc,

4. Les sucres (rouge), présents principalement dans la PSESE, sont à relier au pic thermogravimétrique aux alentours de 280°C. Seul le levoglucosan a été mis en évidence au travers des analyses GCMS, bien que d'autres sucres, tels que le cellobiosan, aient été reportés dans la littérature [90],

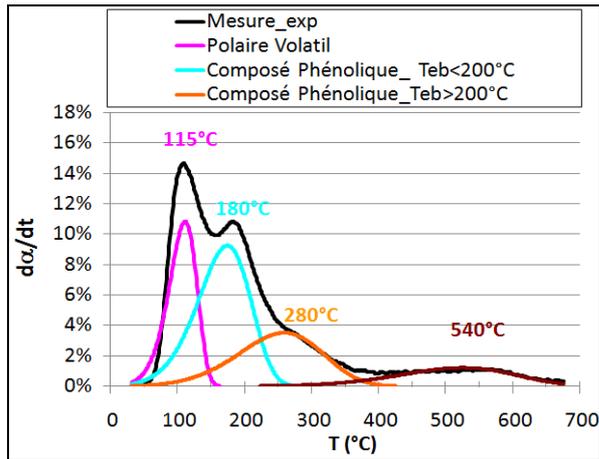


Figure 43 : Vitesse d'évaporation de la PSESE à 25 K.min⁻¹

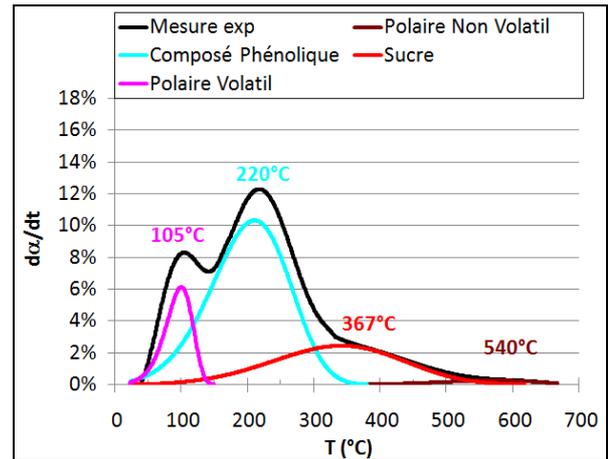


Figure 45 : Vitesse d'évaporation de la PSENSE à 25 K.min⁻¹

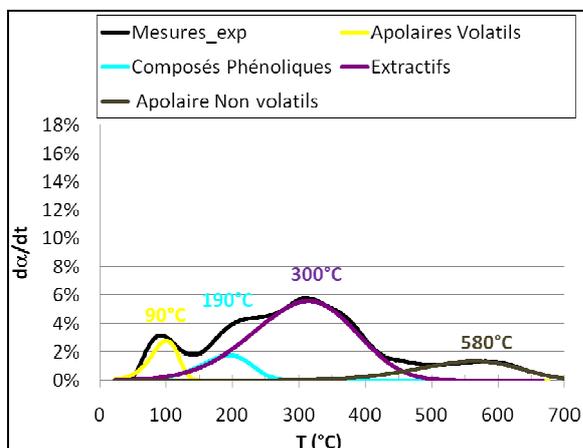


Figure 44 : Vitesse d'évaporation de la PNSESD à 25K. min⁻¹

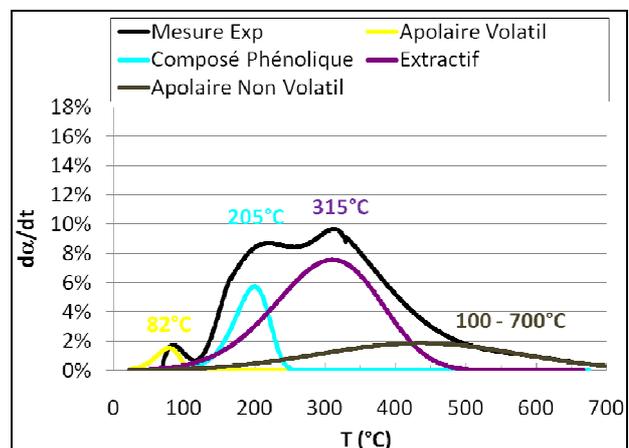


Figure 46 : Vitesse d'évaporation de la PNSENSED à 25K. min⁻¹

5. Les extractifs (violet), composés principalement d'acides gras tel que l'acide hexadecanoïque, sont des composés insolubles dans l'eau. Par conséquent, ils sont

observés majoritaires dans les fractions insolubles dans l'eau (PNSESD et PSENSED). Ils s'évaporent aux alentours de 350°C,

6. Les composés polaires non volatils (marron) ne sont pas détectés par les analyses GCMS, leur température de volatilisation étant estimée aux alentours de 540°C. Cependant les analyses thermogravimétriques ainsi que des études antérieures [89, 229] confirment la présence de ce type de composés,
7. Les composés apolaires non volatils (gris) sont présents dans les fractions insolubles dans l'eau. D'après les travaux de *Garcia* [89] et *Bayerbach* [91], ils sont composés principalement d'oligomères issus de la dégradation de la lignine. Ils s'évaporent aux alentours de 580°C. Cependant, il est à noter que dans le cas de la PSENSED, le signal thermogravimétrique obtenu ressemble à celui de la lignine pure, observé par Orfao [252], à savoir un signal très étalé sur l'ensemble de la gamme de température [20 ;700°C] avec des vitesses d'évaporation faibles favorisant la formation de résidu carboné. Comme illustré sur la Figure 47, la PSENSED conduit effectivement à la plus grande proportion de résidu carboné, correspondant à environ 35% de l'échantillon initial tandis que la PSESE, fraction composée des molécules les plus légères et volatiles conduit à 4% de résidu. Cette similitude confirme le fait que la PSENSED est constituée d'oligomères de la lignine de forts poids moléculaires, en d'autres termes de la lignine peu dégradée.

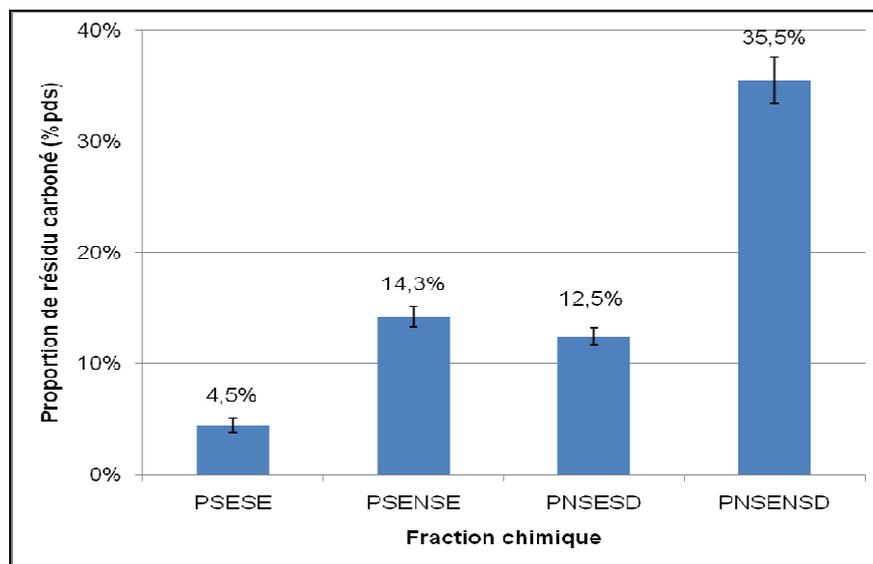


Figure 47 : Proportion de résidu solide formé à 25K.min⁻¹ pour chaque fraction chimique de la bio-huile BTG de pin

Le Tableau 33 synthétise l'ensemble des résultats issus des analyses GCMS et thermogravimétriques. Pour chacune des coupes identifiées, des molécules caractéristiques ont été sélectionnées.

La prise en compte de la « fraction lignitique » semble à priori indispensable pour rendre compte du caractère réfractaire de la bio-huile. En effet, malgré une faible proportion dans l'huile de pyrolyse (inférieure à 7 - 8% dans notre cas), il a été montré que cette fraction est constituée de composés à fort poids moléculaire difficilement dégradables conduisant à la formation de résidu carboné. Aucune molécule de « lignine dégradée » n'étant vendue dans le commerce, de la lignine pure (Sigma Aldrich, CAS 8068-05-1) a été considérée.

Tableau 33 : Molécules modèles identifiées pour chacune des sept coupes chimiques constitutives de l'huile de pyrolyse

	Molécules modèles	Pic ATG T_{eb}(°C)	Fractions
1. Composés apolaires volatils	p-Xylène, Benzène	100	PNSESD, PNSSENSD
2. Composés polaires volatils	Acide Acétique, Eau	100-140	PSESE, PSENSE
3. Composés Phénoliques substitués	Phenol 2-methoxy-4-methyl, phénol Eugénol	190-260	Toutes
4. Sucres	Levoglucosan	370	PNSE
5. Extractifs	Naphtalène, Acide hexadecanoïque	310	PNSESD
6. Composés polaires non volatils	Non Détectable par GC/MS Issus de la dégradation de la lignine	400 -700	PSESE, PSENSE
7. Composés apolaires non volatils	Non Détectable par GC/MS Issus de la dégradation de la lignine	350-600	PNSESD, PNSSENSD

V.1.2.Caractérisation d'une huile de pyrolyse modèle

V.1.2.1. Définition de la composition chimique

Connaissant la nature des molécules constitutives de l'huile de pyrolyse modèle (cf. Tableau 33), il s'agit à présent d'en définir les proportions. Pour cela une démarche itérative a été mise en œuvre. Dans un premier temps, chaque molécule a été analysée individuellement par thermogravimétrie. La proportion de chacune des molécules au sein de l'huile modèle a ensuite été déterminée a priori par minimisation de la fonction objectif F selon la méthode de Runge-

Kutta. F est définie par la relation suivante:
$$F = \sum_{i=1}^N \frac{\left[\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{Huile} - \sum_j \left(\frac{d\alpha_j}{dt} \right) \times Y_j \right]}{\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{Huile}}$$
, où Y_j

correspond à la fraction massique de la molécule j. Il est à noter qu'il existe probablement un grand nombre de solutions mathématiques vérifiant l'égalité ci-dessus. La mise en œuvre d'un tel calcul n'a pas pour objectif de définir une huile de pyrolyse modèle sur de simples considérations mathématiques mais d'aider à la définition a priori d'huiles de pyrolyse modèles dont la composition devra, par la suite, être validée sur la base d'autres critères pertinents vis-à-vis du procédé étudié. A l'issue de ces calculs, deux compositions d'huiles de pyrolyse modèles ont été retenues en imposant que (i) la proportion d'eau au sein de l'huile soit comprise entre 25 et 30 % et (ii) la fraction lignitique soit inférieure à 10 %. Elles sont présentées dans le Tableau 34. C'est pourquoi, des analyses et des calculs ont été conduits afin de caractériser pour chacune des huiles modèles:

- L'enthalpie de formation, calculée à partir des mesures en bombe calorimétrique,
- La formule brute, calculée en connaissant la proportion de chacune des molécules au sein de l'huile modèle,
- Les propriétés physico-chimiques et plus précisément la masse volumique, la viscosité et la tension de surface de chaque huile modèle.

Ces résultats permettront finalement de départager les deux compositions retenues. Il est à noter que la méthode de calcul de l'enthalpie de formation ainsi que l'ensemble des analyses réalisées ont d'abord été validées sur chacune des molécules modèles.

Tableau 34 : Compositions des 2 huiles modèles retenues dans cette étude

Molécule	CAS	Proportion massique (%)	
		Compo 1	Compo 2
Eau	7732-18-5	28,0	24,9
Acide Acétique	64-19-7	18,6	25,0
Eugénol	97-53-0	24,0	25,0
Levoglucozan	498-07-7	5,4	15,6
Lignine	8068-05-1	3,5	1,0
2methoxy4methylphenol	93-51-6	0,0	1,1
Phénol	108-95-2	11,4	3,1
Acide Hexadecanoïque	57-10-3	8,6	4,3
Naphtalène	91-20-3	0,5	0,02
p-Xylène	106-42-3	0,0	0,0

V.1.2.2. Pouvoir Calorifique Supérieur (PCS) et Enthalpie de formation

L'enthalpie de formation est déterminée à partir des mesures calorimétriques, réalisée dans une enceinte fermée à volume constant que constitue la bombe calorimétrique. La démarche et les équations utilisées sont détaillées en ANNEXE V (cf. p. 296). Dans une première étape, la démarche, visant à déterminer l'enthalpie de formation sur la base de mesures calorimétriques, est validée sur les molécules connues de l'huile de pyrolyse modèle, par comparaison avec les données de la base NIST [237]. Dans une deuxième étape, le PCS et l'enthalpie de formation des huiles réelle et modèles sont déterminées.

- **Validation de la démarche**

Le PCS a été calculé pour chacune des molécules modèles et les résultats sont comparés aux données de la littérature [237] sur la Figure 48. Une bonne correspondance des résultats est observée avec un écart relatif maximal inférieur à 2%, obtenu pour les solides non finement divisés. Ce sont principalement le phénol (Ecart de 1,6 %) et l'acide hexadecanoïque (Ecart de 1,8 %). pour lesquels du noir de carbone a été retrouvé en fond de bombe après l'essai indiquant une combustion incomplète. Le PCS déterminé pour les autres composés présente un écart relatif inférieur à 1%.

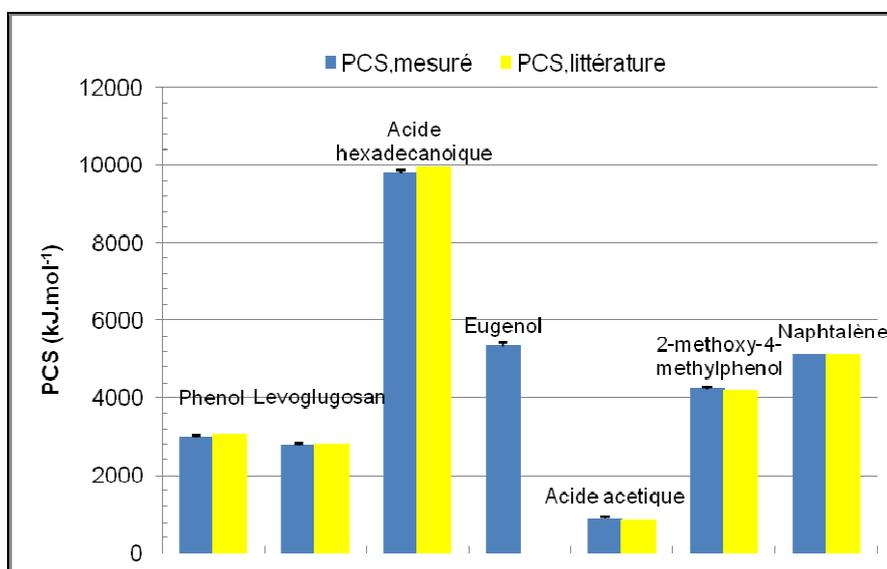


Figure 48 : Comparaison des PCS mesurés et des données de la littérature [237] pour chaque molécule modèle

Par la suite, les enthalpies de formation de chacun des composés ont été calculées en supposant la réaction de combustion totale suivante : $C_xH_yO_z + O_{2,excès(g)} \rightarrow xCO_{2(g)} + \frac{y}{2}H_2O_{(l)}$. Les résultats sont présentés sur la Figure 49, et comparés aux données de la littérature [237]. Les écarts relatifs sont inférieurs à 9% pour l'ensemble des résultats hormis pour les composés solides non finement divisés (phénol et acide hexadecanoïque) : dans ce cas, l'écart est de l'ordre de 20%.

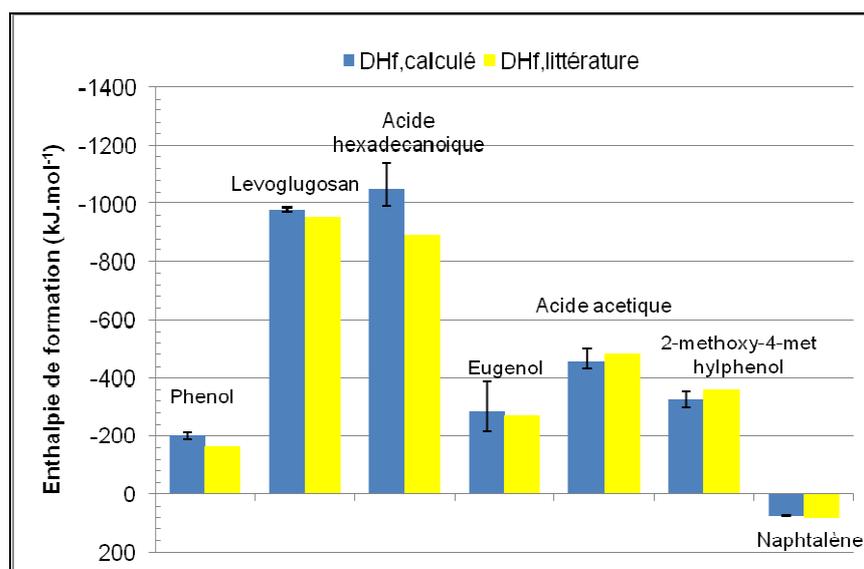


Figure 49 : Comparaison des enthalpies de formation calculées et des données de la littérature [237] pour chaque molécule modèle

L'ensemble de ces résultats permettent de valider la méthode de détermination de l'enthalpie de formation à partir des mesures expérimentales en bombe calorimétrique.

- **Caractérisation du PCS et ΔH_f des huiles réelle et modèle**

Par la suite, cette démarche est appliquée aux deux huiles modèles ainsi qu'à l'huile réelle afin de déterminer leur enthalpie de formation respective. Les huiles n'étant pas des produits purs car composés d'un grand nombre de molécules de nature différente, nous préférons par la suite désigner cette grandeur sous le terme de « pseudo-enthalpie de formation », caractéristique du mélange global des composés constituant chaque bio-huile. Les résultats sont présentés dans le Tableau 35. Pour l'ensemble des résultats, l'écart relatif est défini par la relation suivante :

$$\frac{(X_{\text{huile réelle}} - X_{\text{huile modèle}})}{X_{\text{huile réelle}}}$$

Tableau 35 : PCS et pseudo-enthalpie de formation de l'huile réelle et de ses huiles modèles

Bio-huile	Formule Brute	PCS (MJ.kg ⁻¹)	Ecart Relatif (%)	H _f (kJ.kg ⁻¹)	Ecart Relatif (%)
Réelle	CH _{2,26} O _{0,93}	18,8		-6,4	
Modèle Compo 1	CH _{2,24} O _{0,76}	19,2	+ 2,3%	-7,7	- 20,9%
Modèle Compo 2	CH _{2,30} O _{0,88}	18,2	- 2,9%	-7,4	- 15,8%

Le PCS déterminé expérimentalement pour l'huile réelle se situe dans la gamme des données de la littérature (cf. Tableau 7), comprises entre 16 et 21 MJ.kg⁻¹. De plus, quelque soit l'huile modèle considérée, le PCS et l'enthalpie de formation sont proches des valeurs de l'huile réelle, l'écart relatif étant respectivement inférieur à 3 et 21%. Malgré tout l'enthalpie de formation de l'huile 2 présente plus de similitudes avec l'huile réelle. Ce constat est en accord avec la formule brute moyenne estimée pour chacune des huiles.

V.1.2.3. Propriétés physico-chimiques

Chacune des propriétés physico-chimiques clés dans le processus de pyro-gazéification d'un jet de bio-huile par plasma a été caractérisée, à savoir la masse volumique, la viscosité et la tension de surface. Les résultats sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36: Comparaison de la masse volumique, de la viscosité et de la tension de surface des huiles modèles et réelle.

Bio-huile	Masse volumique (kg.m ⁻³)	Ecart Relatif	Viscosité dynamique (mPa.s)	Ecart Relatif	Tension de surface (mN.m ⁻¹)	Ecart Relatif
T (°C)	20		24		22	
Réelle	1184,5		19,9		34,2	
Modèle Compo 1	1137	+ 4%	> 60	> 200 %	41,5	- 21%
Modèle Compo2	965	- 18%	10,8	+ 45%	38,4	- 12%

Les moyens de mesure sont détaillés en ANNEXE V (cf. p. 298). Dans le cas de la composition 2, les valeurs de viscosité dynamique et de tension de surface, deux paramètres clés dans les processus de fragmentation, sont plus proches de celles de l'huile réelle. La composition 1 présente quant à elle une masse volumique très proche de celle de l'huile réelle. En revanche, la viscosité de l'échantillon 1 est bien plus élevée que celle de l'huile réelle, c.-à-d au moins trois fois supérieure. Cependant, l'écart relatif de la masse volumique entre la composition 2 et l'huile réelle reste acceptable.

La Figure 50 illustre les écarts relatifs entre les bio-huile modèles et réelle, calculés pour chaque critère de sélection. En compilant l'ensemble des données caractérisées pour les deux compositions d'huile modèle, il ressort qu'elles ont des propriétés assez similaires. Notre choix s'est, cependant, porté sur la composition 2, car elle présente plus de similitudes avec l'huile réelle et plus particulièrement en ce qui concerne les critères jouant un rôle prépondérant dans la transformation thermochimique de la bio-huile par plasma, à savoir l'enthalpie de formation, le bilan CHO et la tension de surface. Cette dernière conditionne notamment l'aire interfaciale des gouttes et donc leur conversion. Par conséquent, la composition 2 sera considérée par la suite de l'étude.

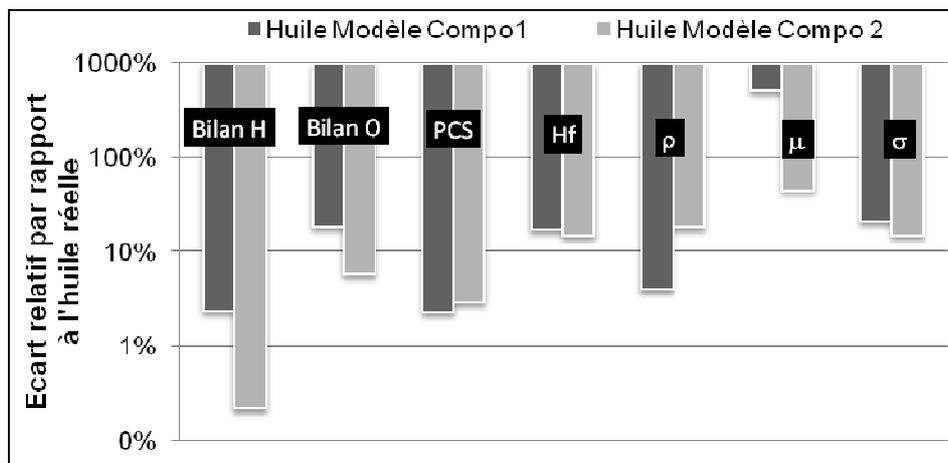


Figure 50 : Comparaison de l'écart relatif des deux huiles modèles avec l'huile réelle pour chaque critère identifié

V.2. Essais de gazéification sur BIOMAP

Les essais de gazéification ont été réalisés dans le but d'apporter des éléments de réponse quant à l'intérêt de l'utilisation d'un plasma thermique sur la transformation thermochimique de bio-huile. De plus, les éléments acquis lors de ces essais doivent également servir à la validation du modèle numérique développé à l'aide du code CFD Fluent afin de comprendre précisément la phénoménologie impliquée dans le procédé. C'est pourquoi, des essais ont été réalisés pour :

- Deux configurations d'injection de matière sous forme gaz et liquide. Un réactif gazeux permet en effet de s'affranchir des phénomènes hydrodynamiques de fragmentation d'un jet liquide et des phénomènes de transfert de masse liés à son évaporation, qui ont à priori une influence sur la transformation thermochimique. Ces résultats permettent de

plus d'apporter les données nécessaires à l'établissement et à la validation du modèle numérique. Des essais ont été réalisés dans un deuxième temps sur la configuration d'injection de liquide, plus proche du mode d'injection envisagé pour le procédé industriel

- Quatre réactifs différents, à savoir le méthane, l'acide acétique retenu sur la base des résultats précédents, l'éthanol et la bio-huile,
- Différents jeux de conditions opératoires pour la torche plasma pour évaluer l'effet thermique sur la conversion des différentes molécules organiques retenues.

L'ensemble de ces résultats sont présentés par la suite en termes de composition du gaz de synthèse, de taux de conversion et d'impuretés. **Chaque essai sera désigné sous la forme générique Essai «Réactif_h_{plasma}»**, où « Réactif » désigne le réactif utilisé dans l'essai et « h_{plasma} » représente l'enthalpie spécifique plasma en kJ.mol⁻¹.

V.2.1. Pyro-gazéification de molécules gazeuses

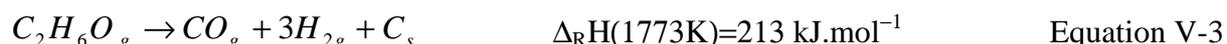
V.2.1.1. Détermination des points de fonctionnement

Dans le cas de la configuration « gaz », les réactifs sont injectés via l'injection de gaz secondaire de la torche A0025, comme décrit précédemment (cf. §IV.1). Au total, quatre essais ont été réalisés dans cette configuration, à savoir:

- Deux essais de vaporéformage de méthane de telle sorte à (i) apporter suffisamment d'éléments pour valider le modèle numérique et (ii) étudier l'influence de l'enthalpie spécifique du plasma. Ainsi, la puissance effective du gaz plasmagène a été maintenue constante à 3,9kW pour les deux essais tandis que l'enthalpie spécifique a été multipliée par deux en augmentant le débit de gaz plasmagène d'un essai à l'autre. La vapeur d'eau est introduite en excès, avec un rapport molaire de 1,7 par rapport au méthane pour favoriser la réaction de vaporéformage (cf. Equation V-1),
- Deux essais avec des molécules moins « réfractaires » à la conversion que le méthane. L'acide acétique a été retenu car c'est une des molécules prépondérantes (25% pds) de l'huile modèle (cf. Tableau 34). Ne disposant pas d'autres molécules aisément vaporisables, l'éthanol a également été considéré. Ces deux essais ont été définis afin (i)

d'apporter des éléments supplémentaires quant à l'influence de l'effet thermique du plasma et (ii) d'évaluer l'influence de la nature des réactifs sur la conversion.

Les réactions globales de transformation associées à ces trois composés sont décrites par les Equation V-1 à Equation V-3. Pour chacune d'entre elles, l'enthalpie de réaction a été calculée à 1500°C, température pour laquelle les espèces de type goudrons sont supposées converties.



A défaut de pouvoir visualiser expérimentalement la pénétration du jet gazeux dans le dard plasma, les points de fonctionnement ont été déterminés sur le seul critère « énergétique ». Les conditions plasma ont été définies de telle sorte que la puissance fournie au gaz plasmagène ($P_{eff} = U \times I \times \eta$) une puissance supérieure à celle nécessaire théoriquement pour la réaction : dans la mesure du possible, un facteur 1,5 a été appliqué (cf. Equation V-4). Les conditions retenues pour ces essais sont présentées dans le Tableau 37.

$$P_{eff} = 1,5 \times \Delta_r H^0 \times Q_m \quad \text{Equation V-4}$$

Où P_{eff} (kW) correspond à la puissance à délivrer par la torche, $\Delta_r H^0$ est l'enthalpie standard de réaction (kJ.mol⁻¹) et Q_m est le débit molaire de réactif injecté (mol.s⁻¹)

Tableau 37 : Conditions expérimentales associées aux essais de pyro-gazéification en configuration gazeuse

CONFIGURATION GAZEUSE									
Essai	Réactifs			Plasma					
	Molécule	$Q_{réactifs}$ (g.s ⁻¹)		I (A)	U (V)	Q_{Ar} (Nl.min ⁻¹)	P_{TOT} (kW)	P_{eff} (kW)	\bar{h} (kJ.mol ⁻¹)
1	CH ₄ + H ₂ O	q_{CH4}	q_{H2O}	270	30	40	8,5	3,9	133
2		0,10	0,20						
3	Acide acétique	0,37		321	30	20	9,6	3,8	263
4	Ethanol	0,82		400	34	40	13,6	5,7	213

Par la suite, les résultats de transformation thermochimique du méthane, de l'acide acétique et de l'éthanol sont présentés séparément en termes de composition du gaz de synthèse, de rendement matière et de présence d'impuretés. L'influence de l'enthalpie spécifique du plasma et de la nature des réactifs est également discutée.

V.2.1.2. Vaporéformage de méthane (Essais « CH₄_133 » et « CH₄_266 »)

Dans un premier temps, les résultats concernant la réaction de vaporéformage sont présentés. En plus de leur intérêt expérimental, ces résultats serviront de données d'entrée pour le modèle numérique.

- **Composition du gaz de synthèse**

Les compositions du gaz de synthèse obtenu à l'issue des essais « CH₄_133 » et « CH₄_266 » sont comparées sur la Figure 51. Pour les deux essais de vaporéformage, le gaz de synthèse est composé majoritairement d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de méthane non converti. Les autres espèces gazeuses mesurées telles que CO₂, C₂H₄, C₂H₆ et C₃H₈ sont minoritaires. En effet, la concentration cumulée de ces espèces représentent moins de 0,5% du débit gazeux total. La faible présence de CO₂ indique que la réaction de gaz à l'eau, généralement considérée dans les problèmes de gazéification est très limitée (cf. Equation I-2).

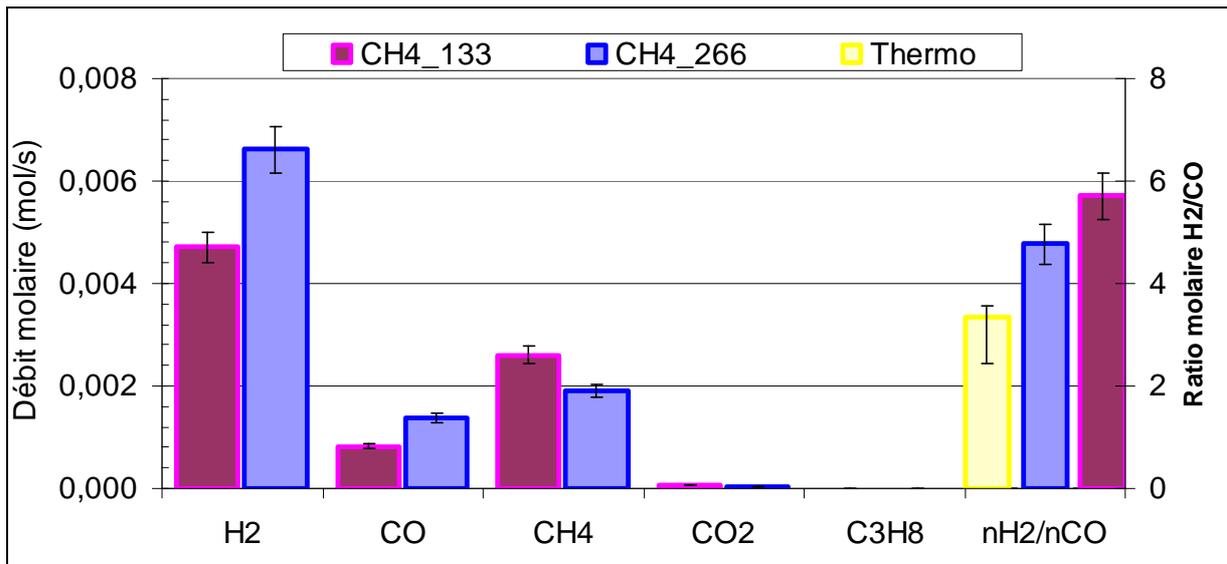
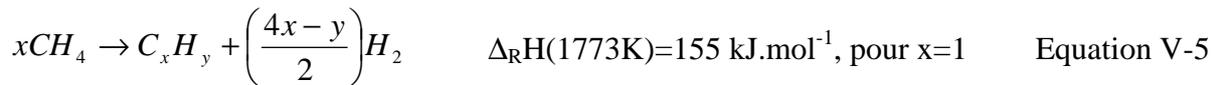


Figure 51 : Evolution de la composition du gaz de synthèse lors des essais CH₄

Un des intérêts potentiels du procédé étudié étant la production d'un gaz de synthèse enrichi en hydrogène et en monoxyde de carbone, le rapport molaire de ces deux espèces a été calculé pour chaque essai. Celui-ci est égal respectivement à 5,8 et 4,7 pour les essais « CH₄_133 » et « CH₄_266 ». Or, les calculs de composition à l'équilibre thermodynamique, réalisés sur un mélange méthane-eau dans des proportions identiques à celles des essais, entre 1100°C et 3000°C prévoient un ratio molaire compris respectivement entre 3.5 et 2.4, soit une valeur presque deux fois plus faible.

Cette différence peut s'expliquer en considérant une réaction supplémentaire : la réaction de craquage thermique du méthane (cf. Equation V-6).



Par un souci de compréhension, les réactions de vaporéformage et de craquage thermique seront désignées respectivement par les indices v et c. Des études thermodynamiques antérieures [14, 21] ont en effet montré que cette réaction peut avoir lieu dès 600°C. Dans le cas de l'essai 1, environ 45% du méthane est converti par cette réaction, ce taux de conversion étant estimé à partir du bilan matière réalisé sur le méthane (cf. Equation V-7).

$$\frac{Q_{CH_4,c}}{Q_{CH_4,0}} = \frac{Q_{CH_4,0} - Q_{CH_4;non\ converti} - Q_{CH_4,v}}{Q_{CH_4,0}} \quad \text{où } Q_{CH_4,v} = Q_{CO} \quad \text{Equation V-6}$$

Un bilan matière réalisé sur l'hydrogène permet d'estimer la composition moyenne des suies formées lors du craquage thermique de CH₄. Le ratio y/x est calculé à partir de l'Equation V-7 et a été estimé à une valeur de 2,35 ± 0,31 et 2,33 ± 0,35 respectivement pour les essais «CH₄_133 » et « CH₄_266 ». La composition moyenne des suies formées ne semble donc pas influencée par les conditions opératoires plasma étudiées.

$$\frac{Q_{H_2,c}}{Q_{CH_4,c}} = \frac{4x-y}{2x} = \frac{Q_{H_2} - Q_{H_2,v}}{Q_{CH_4,0} - Q_{CH_4,v} - Q_{CH_4,non\ réagi}} \quad \text{Equation V-7}$$

D'un point de vue thermochimique, la réaction de craquage est favorisée car elle nécessite une enthalpie réactionnelle environ deux fois plus faible que celle du vaporéformage de méthane. Si les aspects cinétiques ne sont pas pris en compte, les différences observées entre les deux essais peuvent s'expliquer par la définition de trois zones réactionnelles présentées dans la Figure 52.

- La zone 1, où l'enthalpie spécifique du plasma est supérieure à l'enthalpie de la réaction de vaporéformage et où les réactions de vaporéformage et de craquage peuvent avoir lieu simultanément. Cette zone englobe les zones les plus chaudes du plasma (cœur du jet de plasma) au niveau de l'axe de la torche,
- La zone 2, où l'enthalpie est comprise entre l'enthalpie réactionnelle de craquage thermique et celle de vaporéformage pour laquelle seule la réaction de craquage thermique a lieu. Cette zone se situe en périphérie de la zone précédente et est caractérisée par un volume supérieur, car associé à des niveaux de température plus faibles,

- Enfin, la zone 3, où l'enthalpie du plasma est inférieure à l'enthalpie réactionnelle de craquage et où aucune réaction n'est prépondérante.

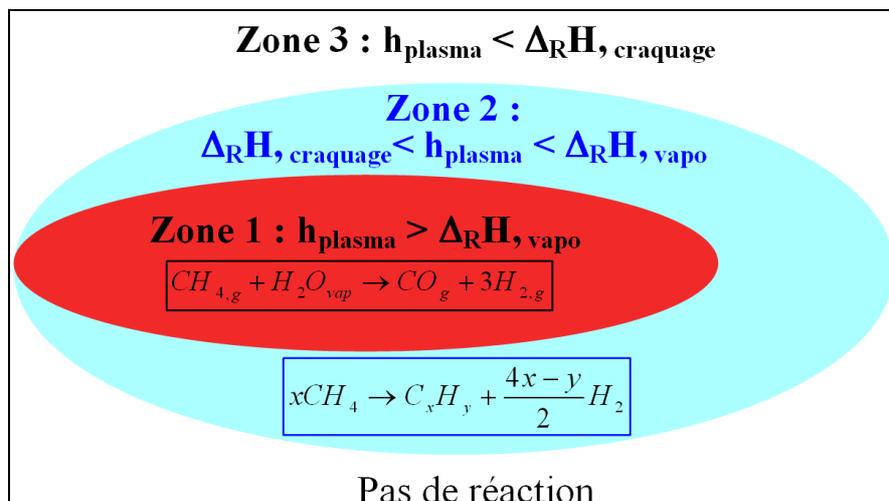


Figure 52 : Représentation schématisée des zones réactionnelles du plasma

Il est à noter qu'un tel raisonnement ne prend pas en compte les aspects cinétiques. L'hypothèse selon laquelle les cinétiques ne sont pas limitantes dans un tel processus sera discutée par la suite au travers des résultats expérimentaux et numériques.

Le même raisonnement permet d'expliquer les différences observées entre les deux essais. En effet, en doublant l'enthalpie spécifique plasma entre l'essai « CH₄_133 » et l'essai « CH₄_266 », le débit molaire de monoxyde de carbone est multiplié par un facteur 1.7, indiquant une meilleure conversion du méthane par la réaction de vaporéformage. En revanche, le débit d'hydrogène produit par la réaction de craquage ne varie pas entre les deux essais. Une augmentation de l'enthalpie spécifique du plasma se traduit par une augmentation du volume réactionnel de la zone 1, tandis que les dimensions de la zone 2 semblent peu modifiées. Ces aspects sont quantifiés par la suite au travers du calcul des rendements matières.

- **Taux de conversion**

Un rendement matière global, dont la définition est donnée à la page 168 (cf. §IV.1.4.1), ainsi qu'un rendement matière associé à chacune des réactions identifiées précédemment ont été calculés. Les expressions des taux de conversion selon la réaction de vaporéformage et de craquage thermique sont données ci-dessous.

$$\eta_{CH_4,v} = \frac{Q_{CH_4,v}}{Q_{CH_4,0}} = \frac{Q_{CO}}{Q_{CH_4,0}} \quad \eta_{CH_4,c} = \frac{Q_{CH_4,converti,c}}{Q_{CH_4,0}} = \frac{Q_{CH_4,0} - Q_{CH_4,f} - Q_{CH_4,v}}{Q_{CH_4,0}}$$

Où $Q_{CH_4,c}$ et $Q_{CH_4,v}$, correspondent respectivement au débit de méthane converti par la réaction de craquage et par celle de vaporéformage et $Q_{CH_4,f}$ correspond au débit de méthane non converti.

Comme illustrée sur la Figure 53, selon l'essai considéré, 58 à 70% du méthane introduit est converti : 13 à 22% l'est par la réaction de vaporéformage, respectivement lors des essais « CH₄_133 » et « CH₄_266 » tandis que le complément est converti par craquage thermique et reste constant entre les deux essais (≈ 46%). Ces éléments viennent consolider le raisonnement développé précédemment, à savoir que le vaporéformage de méthane est favorisé par des plasmas fortement enthalpiques.

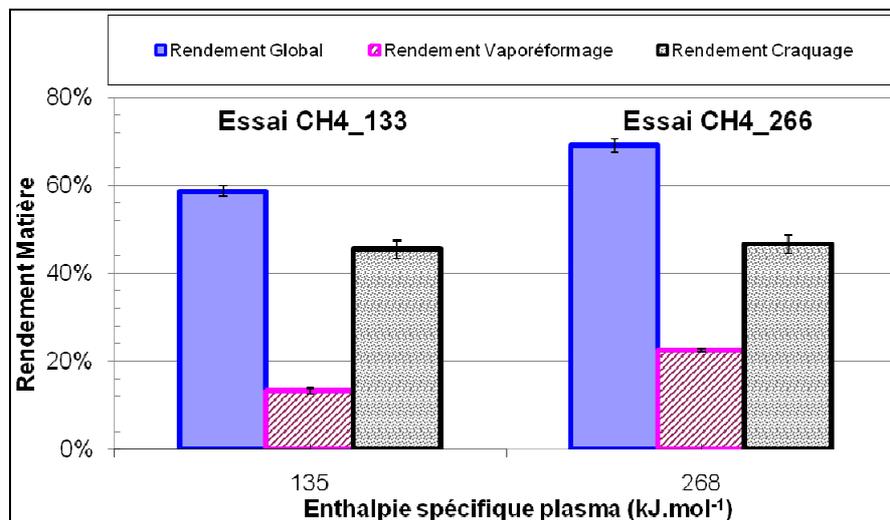


Figure 53 : Influence de l'enthalpie spécifique plasma sur les taux de conversion global (bleu uni), de vaporéformage (rose striée) et de craquage thermique (noir à point)

- **Impuretés**

Des suies et des goudrons, associés à la réaction de craquage thermique, ont été observés via des mesures par SPME et par microscope électronique à balayage. Les analyses microscopiques réalisées sur des frottis prélevés dans le réacteur ont montré la présence de résidus solides d'une taille caractéristique d'environ 20µm (cf. Figure 54).

D'après les mesures analytiques, ces impuretés sont composées essentiellement d'alcane allant du tétradécane C₁₄H₃₀ à l'héptacosane C₂₇H₅₆. Ces résultats viennent confirmer la réaction de

craquage thermique : le rapport y/x des molécules C_xH_y est d'environ 2,1 à comparer au $2,3 \pm 0,3$ estimé par le bilan matière. Aucune mesure quantitative n'a pu être réalisée lors de ces essais, l'appareil n'étant pas étalonné pour ce type de composés.

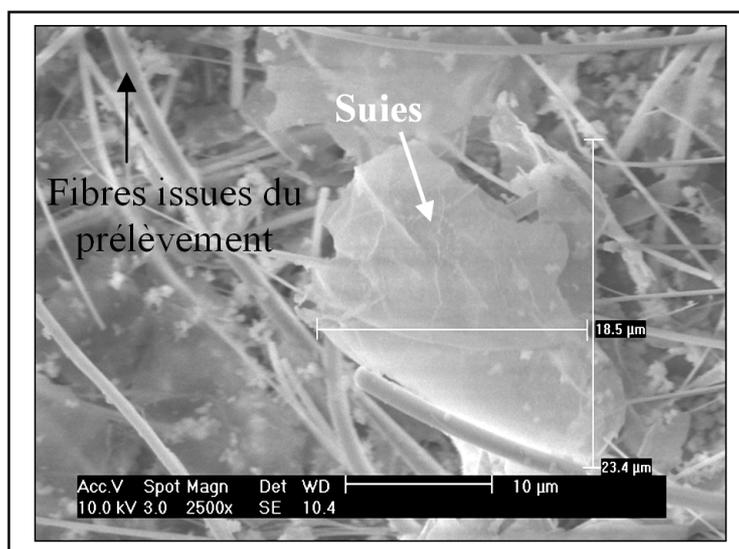


Figure 54 : Vue au MEB des matières solides issues de l'essai « CH₄_266 »

V.2.1.3. Craquage thermique de l'acide acétique (Essai « AA_263 »)

Le craquage thermique de l'acide acétique, décrit par l'Equation V-2, a été étudié dans des conditions plasma pratiquement identiques à celle de l'essai « CH₄_266 ». La comparaison de ces résultats doit permettre de donner des tendances quant à l'influence de la nature du réactif sur l'efficacité de la transformation thermo-chimique.

- **Composition du gaz de synthèse**

L'hydrogène et le monoxyde de carbone constituent environ 85% des gaz permanents issus du craquage de la molécule d'acide acétique (cf. Figure 55). Ils sont produits dans des proportions équimolaires, conformément à ce que prévoient les calculs à l'équilibre thermodynamique entre 1100°C et 1800°C (cf. Figure 56). Une proportion un peu plus importante de CH₄ et de CO₂ est observée, comparativement aux essais réalisés avec CH₄. Ces espèces minoritaires, également en quantité équimolaire, sont formées dans les zones de plus faibles températures (cf. Figure 56), c'est-à-dire soit dans la zone plasma 2 (cf. Figure 52), soit dans les lignes préchauffées à 300°C.

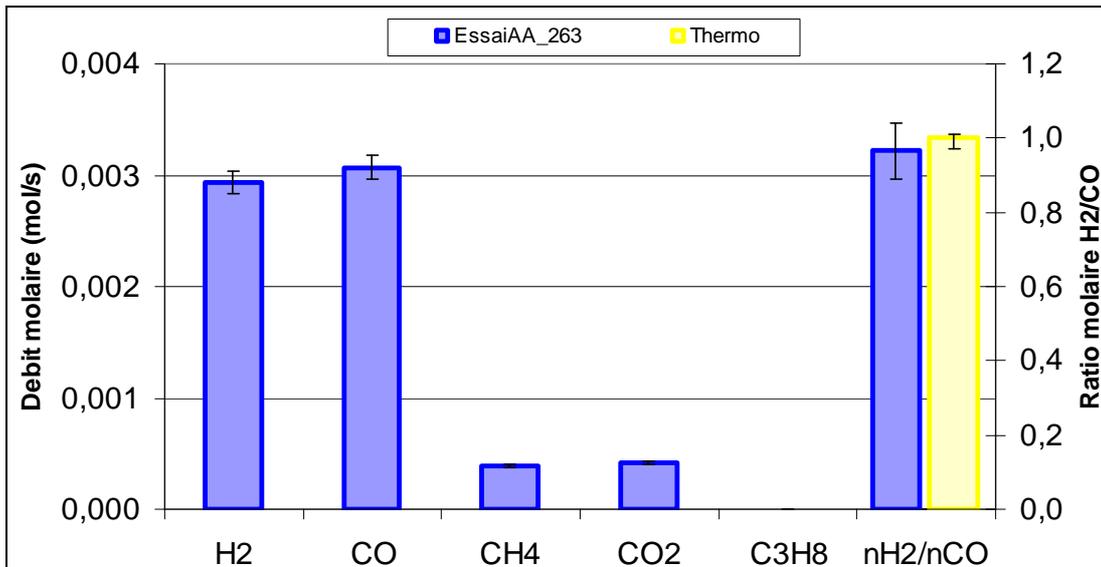


Figure 55 : Composition des gaz permanents issus de la conversion de l'acide acétique

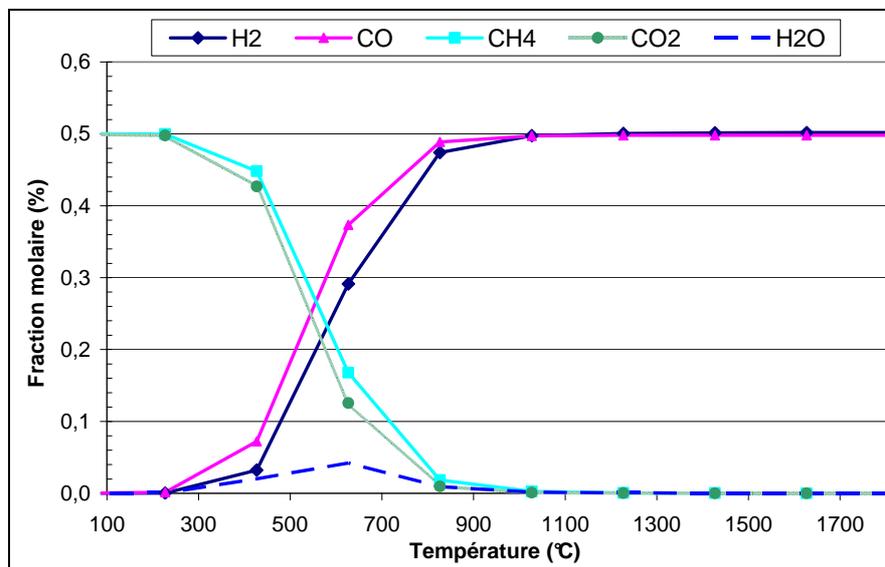


Figure 56 : Variation de la composition à l'équilibre thermodynamique pour un système acide acétique pur entre 100 et 1800°C (Calculs Prosim)

- **Taux de conversion**

En termes de taux de conversion, celui-ci est estimé à environ 34% de l'acide acétique introduit initialement sur la base d'un bilan matière global incluant toutes les espèces produites. Ce résultat est cohérent avec les rendements matières calculés sur chacun des atomes C, H et O estimés respectivement à 34,5 – 34,0 et 32,0%. Le taux de conversion en monoxyde de carbone selon la réaction de craquage thermique (cf. Equation V-2) est d'environ 25,1%.

- **Impuretés**

Enfin en termes d'impuretés, les analyses SPME ont indiqué la présence de goudrons tels que le 1-propynyl, benzene (673-32-5) et l'azulène (275-51-4). Cependant, aucune analyse quantitative n'a été réalisée.

V.2.1.4. Craquage thermique de l'Ethanol (Essai «E_213 »)

Le craquage thermique de l'éthanol, dont la réaction globale est décrite par l'Equation V-3, a été étudié pour des conditions plasma intermédiaires en termes d'enthalpie spécifique, comparativement aux essais précédents. Un tel essai doit permettre d'apporter des informations supplémentaires quant à l'influence de l'enthalpie spécifique plasma et de la nature des réactifs. Les mêmes critères sont utilisés pour analyser cet essai.

- **Composition du gaz de synthèse**

Comme illustré sur la

Figure 57, l'hydrogène et le monoxyde de carbone représentent 96% des gaz permanents produits par la transformation de l'éthanol. Ce sont donc les composés majoritaires du gaz de synthèse conformément aux conclusions précédentes.

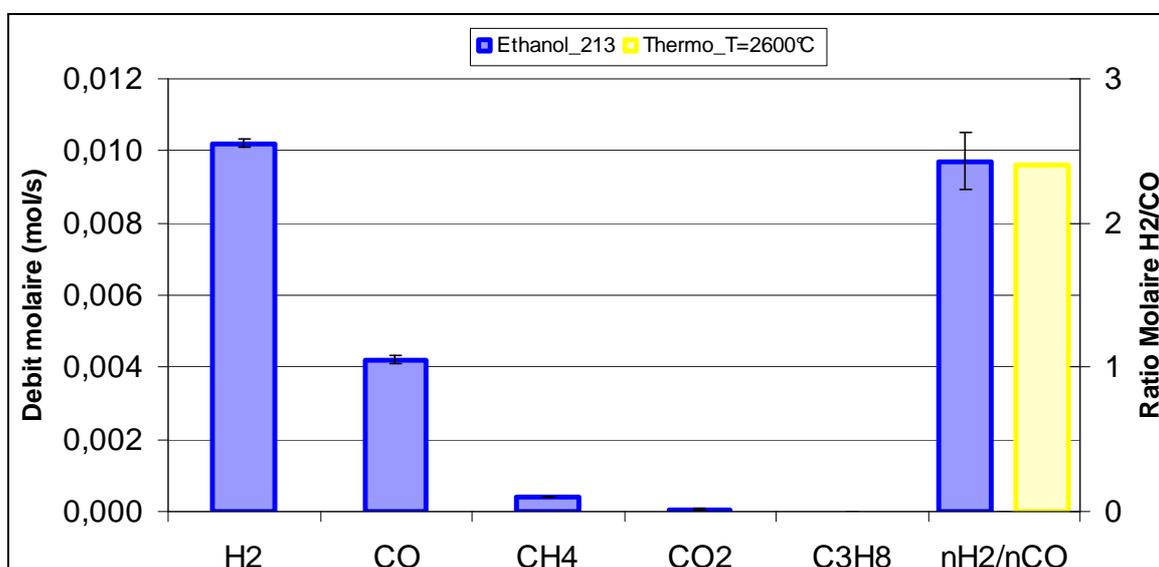


Figure 57 : Composition des gaz permanents issus de la conversion de l'éthanol

Les proportions de CH₄, CO₂ et des composés en C₂-C₃ sont faibles, inférieures à 4%. Aucun ajout d'eau n'ayant été réalisé, la teneur en oxygène contenue dans l'éthanol n'est pas suffisante pour conduire à la production exclusive de CO et H₂ et des composés carbonés se forment

durant l'essai. De plus, un ratio molaire H₂/CO d'environ 2,4 a été obtenu au lieu de 2 pour une pyro-gazéification complète de l'éthanol selon l'Equation V-8.



Ces résultats sont conformes aux prévisions des calculs à l'équilibre thermodynamique, illustrées sur la Figure 58. En effet, à haute température, entre 1000 et 2500 °C, ces calculs prévoient que les espèces majoritaires soient effectivement du H₂ et du CO. Au-delà de 2500 °C, les espèces radicalaires et chargées deviennent majoritaires. Le ratio H₂/CO de 2,4 obtenu expérimentalement peut être associé à une température à l'équilibre thermodynamique d'environ 2800 °C. Une telle valeur confirme que la plupart de l'éthanol doit être converti dans le dard plasma.

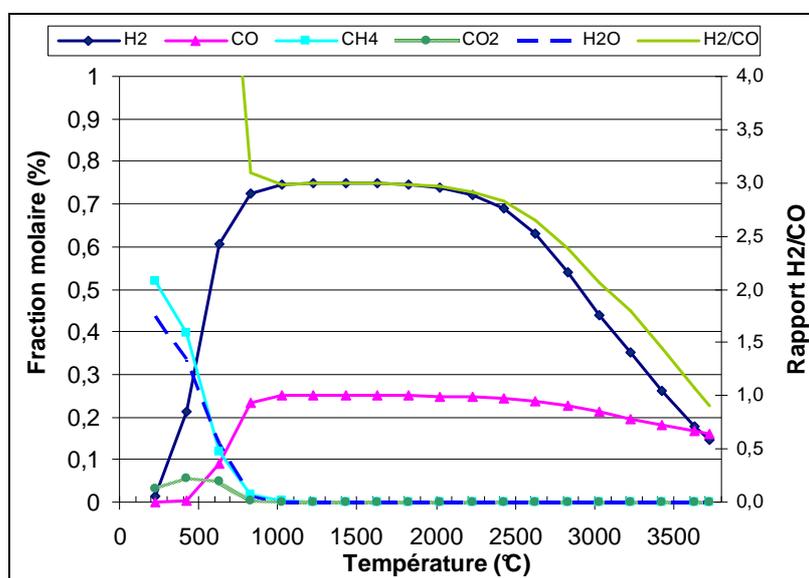


Figure 58 : Variation de la composition à l'équilibre thermodynamique pour un système éthanol pur entre 200 et 3800°C (Logiciel Gemini)

- **Taux de conversion**

Le calcul du taux de conversion a été rendu difficile par des problèmes liés principalement au prélèvement des suies ainsi qu'au piégeage des réactifs non convertis. Les trois taux de conversion calculés à partir d'un bilan global, d'un bilan sur le carbone et sur l'hydrogène sont donc sous estimés. Ils sont respectivement égaux à 18,6 ; 15,3 et 20,3%. Du fait des écarts importants entre ces valeurs, il est difficile d'estimer un taux de conversion sur la base de ces données. En faisant l'hypothèse que la proportion d'oxygène contenu dans les suies peut être

négligée, le taux de conversion en oxygène s'écrit alors sous la forme suivante :

$$\eta_o = \frac{Q_{m,CO} + 2Q_{m,CO_2}}{Q_{m,C_2H_6O,0}}, \text{ où } Q_{m,CO}, Q_{m,CO_2} \text{ et } Q_{m,C_2H_6O,0} \text{ représentent respectivement les débits}$$

molaires en monoxyde de carbone et dioxyde de carbone formés et le débit molaire d'éthanol injecté.

Ce calcul permet d'évaluer le taux de conversion à 23,4%. Parallèlement, le taux de conversion en CO est estimé à 22,7% : la comparaison de ces deux valeurs indique que l'oxygène est essentiellement utilisé pour la production de CO.

- **Impuretés**

Les mesures analytiques ont montré la présence de composés essentiellement de type alcanes tels que le cyclohexane (C₁₀H₂₀), l'heptacosane (C₂₇H₅₆). En revanche, aucune mesure quantitative n'a été réalisée, l'appareil n'étant pas étalonné pour ces espèces.

V.2.1.5. Synthèse des résultats en phase gazeuse

L'ensemble des résultats issus de la gazéification du méthane, de l'acide acétique et de l'éthanol amène aux conclusions suivantes:

- Quelque soit le réactif considéré, les conditions opératoires plasma et les réactions mises en jeu, le gaz de synthèse est toujours constitué majoritairement de H₂ et de CO (cf. Tableau 38). La proportion cumulée des espèces minoritaires CH₄, CO₂ et C₃H₈ est inférieure à 10%. Ce constat s'explique par les hauts niveaux de température au sein du dard plasma. Dans la zone plasma fortement enthalpique (zone 1, cf. Figure 52), la composition semble se rapprocher de celle calculée à l'équilibre thermodynamique,

Tableau 38 : Pourcentage de gaz de synthèse (= H₂ +CO) produit pour chaque essai

Réactifs	Essai « CH ₄ _133 »	Essai « CH ₄ _266 »	Essai « AA_263 »	Essai « E_213 »
% (H ₂ +CO)	97 %	99 %	87 %	96 %

- Les mesures analytiques mettent en avant la présence d'impuretés carbonées de types alcanes (C₁₄ –C₂₇), pour les essais réalisés avec du méthane et de l'éthanol, ou des goudrons pour l'essai réalisé avec l'acide acétique. Ces composés n'ayant pas été quantifiés, nous ne pouvons conclure sur l'efficacité de l'effet thermique du plasma sur la dégradation de tels composés,

- Pour des conditions opératoires plasma identiques (Essais CH₄_266 et AA_263), le taux de conversion en CO est constant. Ce constat laisse à penser que l'efficacité de la transformation thermochimique n'est pas influencée par la nature des réactifs, ce qui tend à dire que les cinétiques réactionnelles ne sont pas limitantes dans la conversion. Lors du traitement de gaz, les transferts thermiques du plasma vers le gaz froid réactif peuvent donc être les phénomènes limitants,

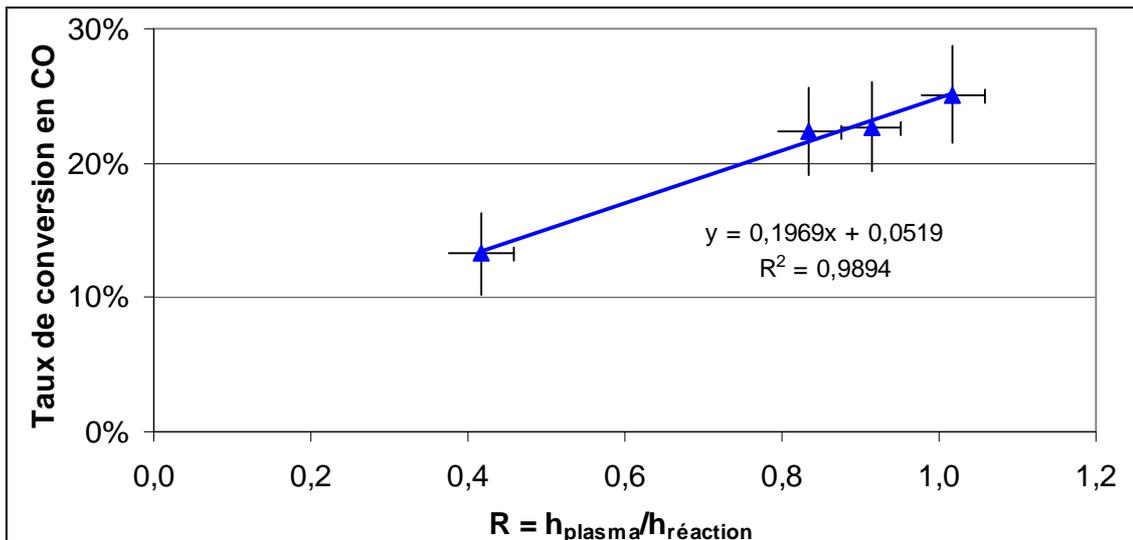


Figure 59 : Variation du taux de conversion avec le rapport enthalpique R

- Les conditions enthalpiques plasma conduisent à des tendances différentes d'un essai à l'autre en termes de taux de conversion en CO. En effet, les essais « CH₄_133 » et « CH₄_266 », portant sur le vaporéformage de CH₄ et réalisés pour des conditions enthalpiques plasma différentes, ont prouvé que l'enthalpie spécifique plasma jouait un rôle important dans la transformation thermochimique du méthane en CO. Ainsi, lorsque l'enthalpie plasma est doublée, le taux de conversion en CO est multiplié par un facteur 1,7. Parallèlement, l'essai avec l'éthanol « E_213 », réalisé avec une enthalpie spécifique plasma inférieure à celle des essais « CH₄_266 » et « AA_263 », conduit à un taux de conversion en CO sensiblement identique (≈ 22%), aux incertitudes près. Ces deux observations antagonistes nous ont conduits à définir une grandeur, désignée par la suite sous le terme de ratio enthalpique R, permettant de comparer l'ensemble des essais en termes d'énergie disponible pour une même quantité de matière. Celui-ci est défini comme le rapport de l'enthalpie spécifique plasma et de l'enthalpie réactionnelle à 1500°C et a été calculé pour chaque essai. La comparaison des résultats des essais

réalisés en phase gazeuse en se basant sur cette nouvelle grandeur est présentée sur la Figure 59. Le taux de conversion en monoxyde de carbone croît linéairement en fonction du rapport enthalpique.

Par conséquent, pour la gamme de conditions opératoires étudiées et dans le cas d'une injection des réactifs sous forme gazeuse, la conversion des composés organiques (CH_4 , acide acétique, éthanol) en monoxyde de carbone dépend uniquement de grandeurs thermodynamiques. En effet, les cinétiques réactionnelles ne semblent pas limitantes dans le processus de transformation. Ce résultat est en accord avec les calculs de temps caractéristiques (cf. §III.1), les transferts de chaleur pouvant alors être les phénomènes limitants.

V.2.2. Pyro-Gazéification en configuration liquide

Par la suite, les résultats des essais réalisés avec de l'injection de matière sous forme liquide sont présentés. Ces essais doivent apporter des éléments supplémentaires quant à l'influence du ratio enthalpique, défini précédemment, pour une configuration se rapprochant plus de celle envisagée industriellement. Pour la configuration « liquide », les réactifs sont injectés dans l'écoulement plasma sous la forme d'un jet liquide grâce à un injecteur de $200\mu\text{m}$ de diamètre. A la différence des essais précédents en phase gaz, les phénomènes hydrodynamiques tels que la fragmentation primaire et secondaire, et les phénomènes massiques liés à l'évaporation des composés organiques viennent contribuer à la réponse chimique globale obtenue en sortie du pilote.

V.2.2.1. Détermination des points de fonctionnement

Deux réactifs ont été étudiés, à savoir l'acide acétique et l'huile de pyrolyse, dont les réactions globales sont décrites par les Equation V-9 à Equation V-11. Aucun ajout d'eau n'a été réalisé dans le cas de la pyro-gazéification de l'huile de pyrolyse.

En effet, comme cela a été mentionné lors de l'étude bibliographique, l'huile de pyrolyse est miscible à l'eau dans une proportion d'environ 25 - 30% en masse [81]. Or, l'huile utilisée dans cette étude contenant déjà 28% d'eau intrinsèquement, aucun ajout artificiel n'a pu être réalisée sans conduire à des phénomènes de démixtion de phases comme illustré sur la Figure 60. Deux types d'essais avec l'acide acétique ont été réalisés : un avec le réactif pur (Equation V-10), l'autre (Equation V-11) en ajoutant de l'eau de telle sorte que $n_{\text{eau}} / n_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} \approx 2$. L'addition d'eau

permet en effet d'accroître artificiellement l'enthalpie réactionnelle d'environ 25%, du fait de l'enthalpie de vaporisation de l'eau. Mais les réactions mises en jeu seront évidemment modifiées entre un essai acide acétique pur et un essai avec de l'eau. Cependant, si on réfère aux conclusions des essais en phase gaz, les cinétiques ne sont à priori pas limitantes dans la transformation, seul le rapport enthalpique R affecte le taux de conversion. La comparaison de ces essais permettra de valider ou non ce constat en configuration liquide.



Figure 60 : Observation du phénomène de démixtion de l'huile de pyrolyse utilisée dans cette étude lors de l'ajout d'eau



Dans cette configuration, les points de fonctionnement ont été fixés à partir des résultats expérimentaux préliminaires de pénétration du jet liquide déterminé pour un jet d'eau et des calculs de puissance réactionnelle. La mise en place de cette démarche pour l'ensemble des conditions plasma retenues a conduit à la définition des conditions expérimentales présentées dans le Tableau 39. Un exemple de résultats est présenté sur la Figure 61 pour un plasma d'argon, correspondant aux conditions de l'essai « AA_134 » du Tableau 39.

Les essais 6 à 9 ont été réalisés avec un plasma composé d'un mélange argon-hélium, l'ajout d'hélium permettant d'augmenter l'enthalpie spécifique du plasma (cf. Figure 16). Dans les travaux liés à la projection thermique, l'hélium est parfois préféré à l'hydrogène car il permet d'obtenir des plasmas de forte enthalpie comme l'hydrogène mais en général plus stables, permettant ainsi un traitement des gouttes plus homogène [145].

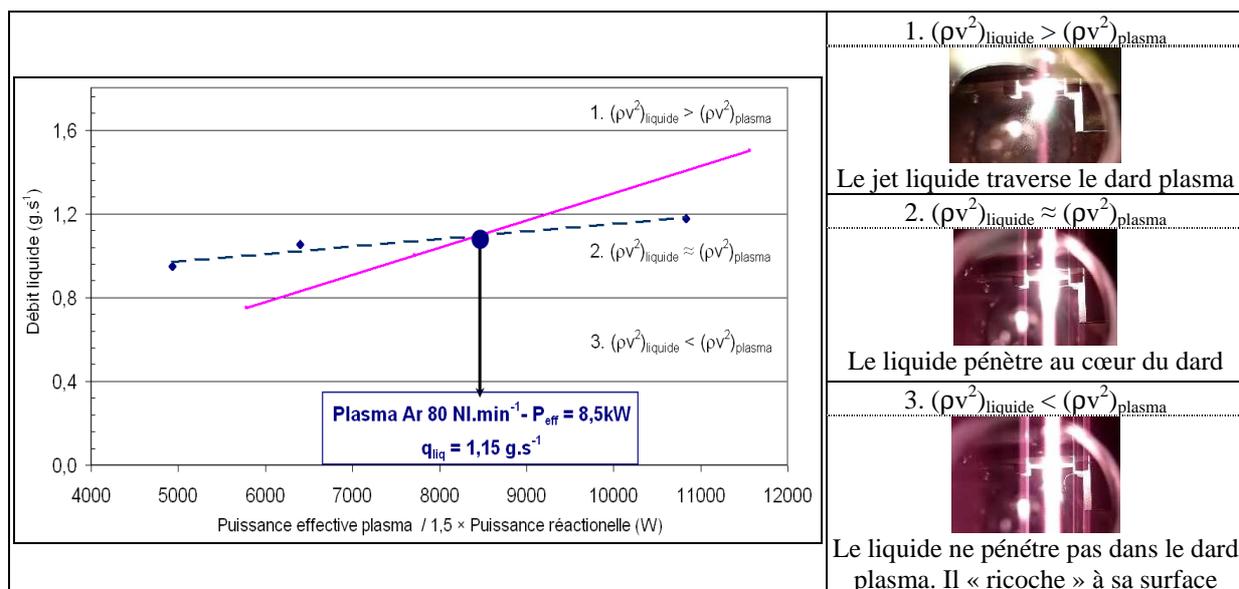


Figure 61 : Détermination graphique du point de fonctionnement de l'essai « AA_134 » par comparaison des données expérimentales de pénétration du jet d'eau (droite bleue en pointillé) et des calculs thermodynamiques (droite rose pleine)

Tableau 39 : Conditions expérimentales utilisées pour les essais de pyro-gazéification en configuration liquide

Réactifs		Plasma						
Molécule	$q_{\text{réactifs}}$ (g.s ⁻¹)	I (A)	U (V)	Q_{Ar}	Q_{He}	P_{TOT} (kW)	P_{eff} (kW)	h_{plasma} (kJ.mol ⁻¹)
				(NI.min ⁻¹)				
Acide acétique	1,15	400	40	80	0	15,6	8,5	134
Acide acétique	0,72		35	20	20	13,7	6,7	233
Acide acétique	0,97		40	25	75	16,5	8,3	113
Acide acétique + H ₂ O	0,72		35	20	20	13,7	6,3	219
Bio-huile	0,36		35	20	20	13,7	6,2	214

V.2.2.2. Etude de la conversion d'acide acétique liquide (Essais AA)

Les résultats des essais mettant en œuvre l'acide acétique pur ou en solution comme réactif sont comparés dans les paragraphes suivants.

- **Composition du gaz de synthèse**

La composition du gaz de synthèse obtenu à l'issue des essais en acide acétique est présentée sur la Figure 62. L'essai « AAH₂O_219 » a été réalisé avec une solution aqueuse d'acide acétique, à 2 moles d'eau.

Quel que soit l'essai considéré, l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont les gaz majoritaires tandis que le méthane et le dioxyde de carbone constituent les espèces minoritaires prépondérantes. Pour les essais en acide acétique pur, le ratio molaire H_2/CO est proche de 1, conformément aux résultats des calculs à l'équilibre thermodynamique (cf. Figure 56) et aux résultats en phase gazeuse. Par conséquent, les étapes supplémentaires rencontrées en configuration liquide (fragmentation, évaporation) ne semblent pas modifier la composition du gaz de synthèse et on peut raisonnablement penser que ce ne sont pas des étapes limitantes.

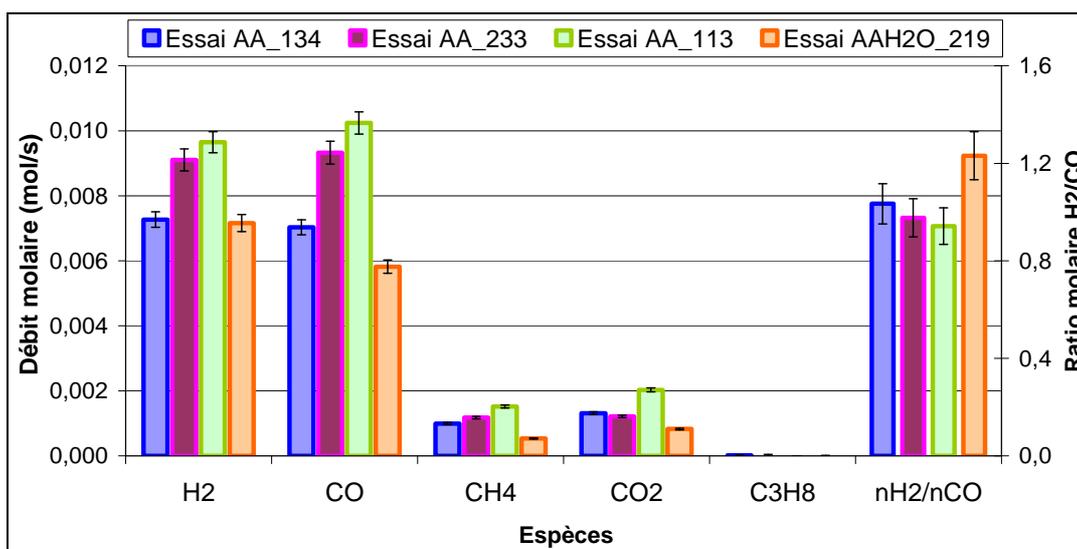


Figure 62 : Composition du gaz de synthèse issu de la conversion d'acide acétique en phase liquide pour les essais réalisés avec de l'acide acétique pur ou en solution

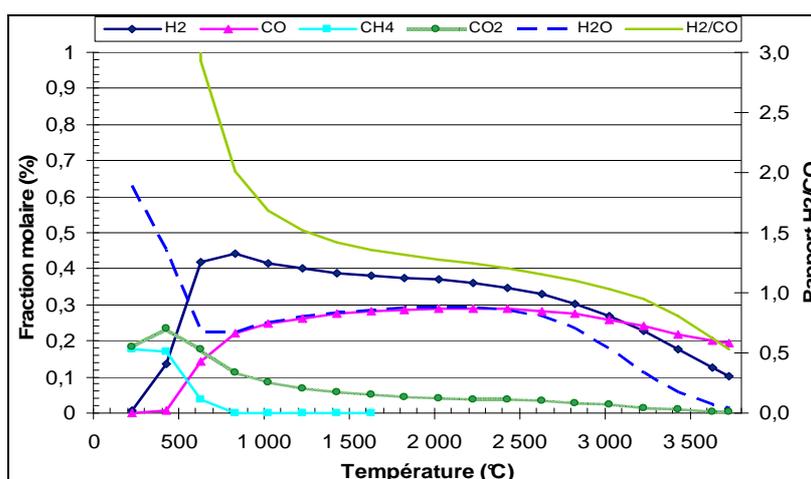


Figure 63 : Variation de la composition à l'équilibre thermodynamique pour un système {acide acétique + 2 moles d'eau} entre 200 et 3800 °C (Logiciel Gemini)

Pour le mélange acide acétique-eau, le ratio H_2/CO est augmenté jusqu'à une valeur d'environ 1,2 à cause de la présence d'eau. Ce résultat est conforme aux calculs à l'équilibre thermodynamique comme illustré sur la Figure 63, le ratio H_2/CO tendant vers la valeur obtenue expérimentalement pour des températures de l'ordre de 2500°C.

- **Taux de conversion**

Les taux de conversion (cf. §IV.1.4.1) ont été calculés systématiquement pour chaque essai. Les résultats sont présentés sur la Figure 64.

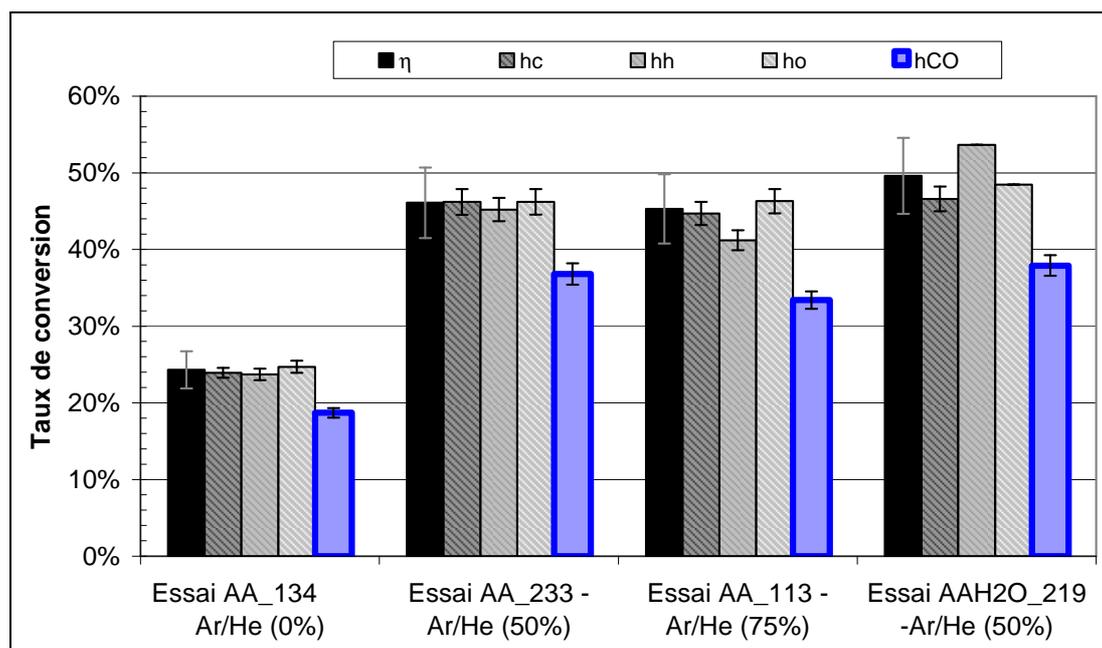


Figure 64 : Taux de conversion en fonction du rapport enthalpique

Quelle que soit la façon dont est calculé le taux de conversion global (η , η_c , η_h , ou η_o), la même valeur est obtenue aux incertitudes près. L'ensemble des produits formés à chaque essai ont donc bien été caractérisés. On peut noter que dans le cas de l'essai « AAH₂O_219 », les rendements sur l'hydrogène et l'oxygène sont faussés du fait d'une incertitude importante sur la composition du mélange acide acétique non converti – eau récupéré dans les dévésiculeurs.

Le taux de conversion en CO varie entre 19% et 38% selon l'essai considéré. La nature du gaz plasmagène semble avoir une influence notable sur cette valeur. En effet, avec un plasma d'argon pur (Essai « AA_134 »), seul 19% de l'acide acétique est converti en monoxyde de carbone. En revanche, les plasmas constitués d'un mélange argon – hélium (Essai « AA_233 », « AA_113 » et « AAH₂O_219 ») conduisent systématiquement à un taux de conversion plus élevé, compris entre 32% et 38% selon les conditions opératoires mises en jeu.

- **Impuretés**

Les mesures de goudrons ont été réalisées uniquement par SPME. En effet, les résultats issus des prélèvements de suies ne sont pas concluants dans la mesure où une partie de l'acide acétique volatil a été entraîné dans la ligne de prélèvement. Les analyses quantitatives ont été réalisées sur les neuf goudrons modèles identifiés précédemment (cf. III.3.2). Les résultats pour les essais « AA_233 » et « AAH₂O-219 » sont présentés dans le Tableau 40. Les incertitudes sur l'étalonnage du GCMS par mesure SPME ayant été évaluées à environ $\pm 50\%$, ces résultats ne sont à considérer qu'en termes d'ordres de grandeur. Pour les deux essais, la concentration cumulée des espèces quantifiées est inférieure à environ 10 mg.Nm^{-3} .

Tableau 40 : Résultats des analyses par SPME pour les essais de pyro-gazéification « AA_233 » et « AAH₂O_219 »

Goudrons modèles	Concentration (mg.Nm^{-3})	
	Essai « AA_233 »	Essai « AAH ₂ O_219 »
Benzène	5.9	0.4
Toluène	$< 10^{-1}$	3.7
p-Xylène	$< 10^{-1}$	$< 10^{-1}$
Naphtalène	0.1	0.1
Fluorène	$< 10^{-1}$	$< 10^{-1}$
Phénanthrène	0.2	
1 Tetradécène	$< 10^{-1}$	
Pyrène		
Fluoranthène		

* LHE = Limite Haute de l'Etalonnage, égal à 2.2 mg.Nm^{-3} pour le benzène et 1.1 mg.Nm^{-3} pour le toluène et le p-xylène

V.2.2.3. Pyro-gazéification d'huile de pyrolyse (Essai « HP_214 »)

Un essai en huile de pyrolyse a été réalisé dans des conditions plasma similaires aux essais « AA_233 » et « AAH₂O_219 ». En effet, d'après les résultats précédents, ce sont les conditions opératoires qui ont permis d'atteindre les taux de conversion, rapporté à CO, les plus importants (environ 38%).

Il est à noter que pour cet essai, la configuration du réacteur a été légèrement modifiée, un bac de rétention non chauffé ayant été placé sous le réacteur afin de récupérer l'huile non convertie. Malgré la mise en place de ce système de récupération, une partie de l'huile a été entraînée par les gaz dans les canalisations. Par conséquent, la vérification du bilan matière est rendue plus délicate et nécessite la mise en œuvre d'opération de nettoyage plus importante. Après l'essai, l'huile est récupérée et sa masse estimée en réalisant un rinçage des lignes à l'aide d'une

quantité connue d'acétone. Malgré cette opération, l'écart entrée –sortie sur le bilan matière est faible ; il a été calculé à environ 3%.

- **Composition du gaz de synthèse**

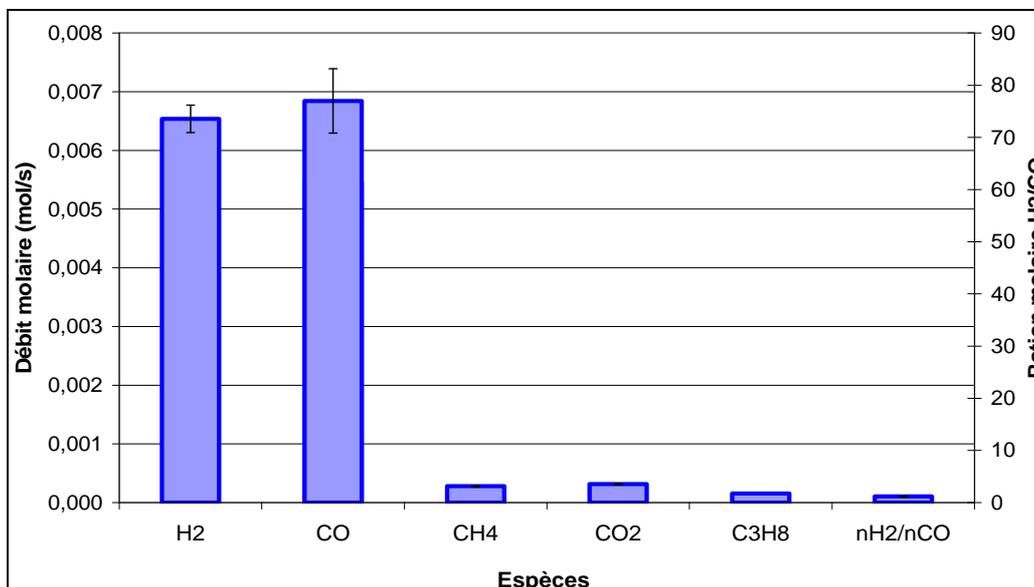


Figure 65 : Composition du gaz de synthèse issu de la transformation thermochimique de l'huile de pyrolyse (Essai « HP_214 »)

Les résultats sont présentés sur la Figure 65. Conformément à l'ensemble des résultats présentés dans cette partie, l'hydrogène et le monoxyde de carbone sont les gaz majoritaires et représentent plus de 94% de la composition du gaz de synthèse. Le rendement molaire H₂/CO est d'environ 1,2 conformément à l'expression globale de la transformation thermochimique de la bio-huile : $CH_{2,26}O_{0,93,l} \rightarrow 0,93CO_g + 1,13H_{2,g} + 0,07C_s$.

- **Taux de conversion**

Le taux de conversion a été calculé selon les différentes définitions proposées précédemment (cf. §0). Ainsi le rendement global η et les rendements sur chaque atome, η_C , η_H et η_O ont été estimés respectivement à 49,2% – 46,1% – 47,9% et 49,9%, ce qui indique une bonne correspondance entre les différents calculs. La masse des suies n'ayant pas été mesurées, leur contribution dans le calcul de η_C et η_H n'a pas été prise en compte, ce qui conduit à une valeur légèrement inférieure.

Le taux de conversion en monoxyde de carbone est d'environ 45% à comparer aux 37% et 38% obtenus pour les essais « AA_233 » et « AAH₂O_219 ». Pour les mêmes conditions opératoires plasma, le taux de conversion est augmenté de 13%. Cette différence s'explique par le ratio enthalpique, estimé à 1,5 au lieu de 0,75 et 0,55 pour les essais « AA_233 » et « AAH₂O_219 ».

- **Impuretés**

L'analyse quantitative des goudrons modèles a été réalisée lors de cet essai. Les goudrons de faible poids moléculaire (benzène, toluène et p-xylène) sont majoritaires. Leur concentration étant supérieure à la gamme haute de l'étalonnage de l'appareil, il n'a pas été possible de les quantifier. Les autres goudrons mesurés ont en revanche une concentration inférieure à 0,1 mg.Nm⁻³. Ces éléments sont en accord avec les résultats obtenus par *Hrabrovsky et al* [46, 47] lors de l'étude de la pyro-gazéification de bois par plasma. En effet, d'après leurs études, le benzène est le composé prépondérant dans la composition des espèces aromatiques mesurées en sortie, tandis que les goudrons ont une teneur inférieure au mg.Nm⁻³.

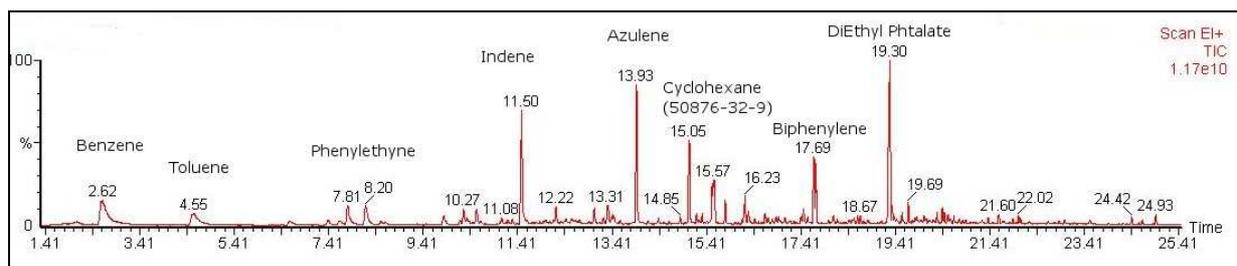


Figure 66 : Chromatogramme obtenu par analyse SPME de l'essai 9

Comme illustré sur la Figure 66, d'autres espèces (Indène, Azulène etc...) ont également été détectées mais n'ont pas pu être quantifiées.

V.2.3.Synthèse des résultats

A partir de l'ensemble des essais de pyro-gazéification réalisés, les conclusions suivantes peuvent être formulées :

1. Quels que soient le réactif, les conditions plasmas et la configuration d'injection, le gaz de synthèse est composé majoritairement de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Le ratio molaire H₂/CO varie en fonction du bilan CHO du réactif étudié. La transformation thermochimique par plasma thermique conduit donc à l'obtention d'un gaz de synthèse à fort pouvoir calorifique. Le Tableau 41 synthétise les valeurs de PCI obtenues pour chaque essai,

calculées en ne considérant que l'hydrogène et le monoxyde de carbone produit. Celles-ci sont comprises entre 12,5 et 23,6 MJ.kg⁻¹, les valeurs les plus élevées étant obtenues pour un gaz de synthèse enrichi en hydrogène. Ces valeurs peuvent être comparées aux données de *Rossum et al* [253]. Celles-ci ont en effet été obtenues lors de la pyro-gazéification de bio-huile de pin par un procédé autothermique, catalytique ou non. Les PCI du gaz de synthèse obtenu avec présence ou non de catalyseur sont respectivement de 17 et 13 MJ.kg⁻¹.

Tableau 41 : Pouvoir Calorifique des gaz de synthèse produits lors de nos essais (MJ.kg⁻¹)

CH ₄ _133	CH ₄ _266	AA_263	E_213	AA_134	AA_233	AA_113	AAH ₂ O_219	HP_214
18.1	23.6	13.2	22.1	12.7	13.8	12.5	15.4	17.0

2. En termes d'impuretés, les mesures de caractérisation des goudrons formés sont prometteuses. En effet, que ce soit pour l'acide acétique ou l'huile de pyrolyse, la teneur en goudrons ayant un nombre de carbone supérieur à 10 est systématiquement inférieure au mg.Nm⁻³. Le benzène, le toluène et le p-xylène sont les composés majoritaires. Des études supplémentaires devront être menées afin de préciser leur teneur et d'évaluer l'influence des conditions opératoires sur leur concentration,

3. Pour la gamme de conditions opératoires étudiées, le taux de conversion en monoxyde de carbone dépend de trois paramètres : l'ensemble de ces résultats est compilé sur la Figure 67.

- La « configuration » de l'injection. L'efficacité de la transformation thermochimique est augmentée lorsque le réactif est injecté sous la forme d'un jet liquide. Cette configuration permet en effet de promouvoir les réactions dans les zones les plus chaudes et les plus enthalpique en contrôlant la quantité de mouvement du jet de liquide vis-à-vis de celle du gaz et en permettant ainsi sa pénétration au cœur du jet de plasma.
- La nature du gaz plasmagène utilisé. Les mélanges Ar-He semblent plus efficaces pour la conversion de la matière injectée que l'argon pur. Cette efficacité accrue peut s'expliquer par (i) la faible densité combinée à la viscosité élevée de l'hélium (cf. Figure 13) qui limitent les engouffrements de gaz environnant froids dans l'écoulement plasma ralentissant son extinction et augmentant ainsi sa longueur et sa largeur. (ii) L'enthalpie plus élevée de l'hélium (cf. Figure 16). Ainsi à une température de 10 000 K, l'enthalpie est multipliée par un facteur 1.7 entre un plasma d'argon pur et un

mélange contenant 50% en volume d'hélium. (iii) La conductivité thermique plus élevée d'un mélange Ar-He, favorisant ainsi les échanges de chaleur plasma – gouttes, phénomène a priori limitant dans la conversion. A 10 000 K, celle-ci est en effet deux fois plus élevée ($1,2 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour un mélange Ar-He (50% vol.) que pour un plasma d'argon pur ($0,64 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$). Cependant, les essais réalisés jusqu'à présent ne permettent pas de quantifier l'influence de chacun de ces paramètres sur la conversion du réactif.

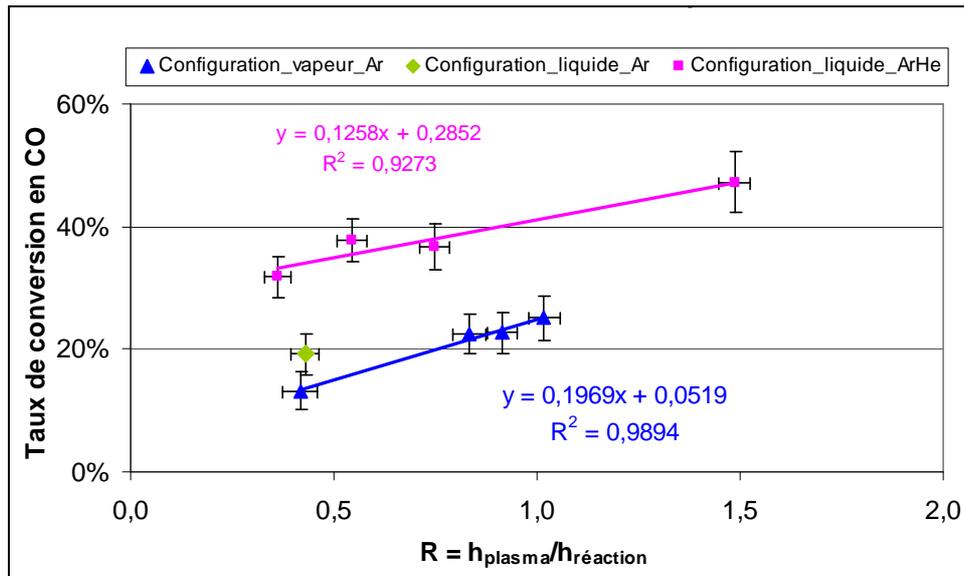


Figure 67 : Variation du taux de conversion en fonction du rapport enthalpique pour les configurations liquides et gaz

- Le rapport enthalpique. Plus celui-ci est élevé, plus l'énergie disponible pour la réaction de pyro-gazéification est élevée et comme attendu, plus le taux de conversion en monoxyde de carbone augmente. Plus particulièrement, la proportion de CO formé est une fonction linéaire de ce ratio enthalpique. Comme illustré sur la Figure 67, pour une configuration d'injection donnée, ce constat se vérifie pour l'ensemble des réactifs étudiés et des réactions mises en œuvre.

En conclusion, la cinétique réactionnelle ne semble pas limitante pour le procédé. Ce résultat vient confirmer les conclusions formulées lors du calcul de temps caractéristiques présentés au chapitre III, à savoir que ce sont les phénomènes de transfert de chaleur qui sont à priori limitant dans le procédé.

C'est pourquoi, par la suite, des mesures spécifiques ont été réalisées afin de caractériser les interactions plasma – liquide, qui jouent un rôle dans le processus de transformation thermo-chimique d'un jet de bio-huile.

V.3. Etude de la fragmentation d'un jet de liquide par un écoulement plasma

La fragmentation du jet liquide par l'écoulement plasma, phénomène hydrodynamique rencontré lors de l'injection des réactifs en configuration liquide, a été étudiée expérimentalement par la mise en œuvre du diagnostic optique présenté précédemment (cf. §IV.2). Cette étude permet d'apporter des éléments sur les interactions plasma-liquide, et plus particulièrement sur les phénomènes de fragmentation subis par le jet de liquide dans le procédé. De plus, ces éléments ont été utilisés par la suite comme données d'entrée et de validation du modèle numérique de l'interaction plasma –liquide.

V.3.1. Conditions opératoires

Les essais ont été réalisés avec une torche plasma différente de celle des essais de gazéification (A0025), à savoir une torche modèle F4 fabriquée par Sultzer-Metco, avec une tuyère de 6 mm de diamètre. Il faut noter que ce type de torche a été également utilisé par les auteurs dont les travaux ont servi à valider les champs de vitesse et de température calculés par le modèle (cf. §VI.1).

Tableau 42 : Conditions opératoires des essais de fragmentation

Ecoulement plasma			Injection d'eau liquide			
Grandeur	Unité	Valeur	Grandeur	Unité	Essai 1	Essai 2
Q_{Ar}	NL.min ⁻¹	33	$\dot{q}_{liquide}$	kg.s ⁻¹	9.4 10 ⁻⁴	1.44 10 ⁻³
Q_{H2}	NL.min ⁻¹	10	d_{inj}	μm		250
d_{torche}	mm	6	Vitesse axiale	m.s ⁻¹		0
			Vitesse radiale	m.s ⁻¹	-19	-30
I	A	500	Position axiale	m		0.006
			Position radiale	m		0.013
U	V	66.5	$T_{liquide}$	°C		25
η	%	54				

Le gaz plasmagène est constitué d'un mélange d'argon et d'hydrogène dont la proportion volumique est de 23%. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau 42. Les

essais ont été réalisés avec de l'eau, pour deux débits d'injection différents tout en conservant les mêmes conditions d'écoulement plasma. Les images ont été obtenues avec la lentille de 180 mm de focale ; elles correspondent à un plan d'observation d'environ 11 mm de largeur et 8 mm de hauteur.

V.3.2. Description phénoménologique

Comme illustré sur la Figure 68 et la Figure 69, différentes étapes peuvent être considérées lors de la fragmentation du jet d'eau liquide par l'écoulement plasma.

Tout d'abord, des instabilités de faible amplitude apparaissent à la surface du jet, celui-ci conservant sa trajectoire initiale, perpendiculaire à l'écoulement plasma. Cette première région, est identifiée en jaune sur les Figure 68 et Figure 69. Elle est mise en évidence pour l'ensemble des images obtenues lors des essais et correspond à la zone où le jet de liquide reste cohérent, depuis la sortie de l'injecteur jusqu'au point de déflexion qui correspond au point où le jet de liquide est défléchi par l'écoulement plasma transverse. A partir de ce point, le jet est déformé et incurvé dans le sens de l'écoulement plasma. De plus, des instabilités de surface de plus grandes amplitudes se développent du côté du jet soumis à l'écoulement plasma. Ces deux phénomènes conduisent à la fragmentation du jet de liquide en un ensemble de paquets liquides. Cette région, indiquée en vert, est définie à partir du point de déflexion et contient l'ensemble des paquets liquides issus de la fragmentation primaire. Par la suite ces mêmes fragments, entraînés par l'écoulement plasma sont soumis à une fragmentation secondaire qui conduit à la formation d'un brouillard de gouttelettes. Cette zone est représentée en couleur cyan. Comme indiqué sur la Figure 68 et la Figure 69, la position de ces zones est fonction des conditions d'injection : plus la quantité de mouvement du jet liquide est élevée et plus ces zones sont décalées vers le bas (radialement).

Les conditions d'injection de l'essai 1 conduisent à une bonne pénétration du jet liquide dans le plasma. En effet, si on considère que l'écoulement plasma est défini par le diamètre de la torche, le jet liquide est dévié dans le sens de l'écoulement plasma après avoir parcouru environ 0.4 mm au sein de celui-ci. Ainsi, la majeure partie des fragments et des gouttes formées grâce aux différents mécanismes de fragmentation reste confinée dans un plan perpendiculaire au plan de sortie de la torche et qui contient l'axe de la torche. Par conséquent, ces conditions d'injection permettent de répondre aux besoins du procédé en optimisant le mélange plasma-

liquide. En revanche, la quantité de mouvement du jet de liquide lors de l'essai 2 est trop importante, le jet traverse le dard plasma et une partie importante du liquide n'est pas traitée par le plasma. Ce propos peut être illustré par la mesure de la coordonnée radiale du point de déflexion qui est égale à 2.3 mm et 3.2 mm, respectivement pour les essais 1 et 2. Le jet de liquide dans l'essai 2 parcourt 1.3 mm dans le plasma avant que la fragmentation primaire ne débute.

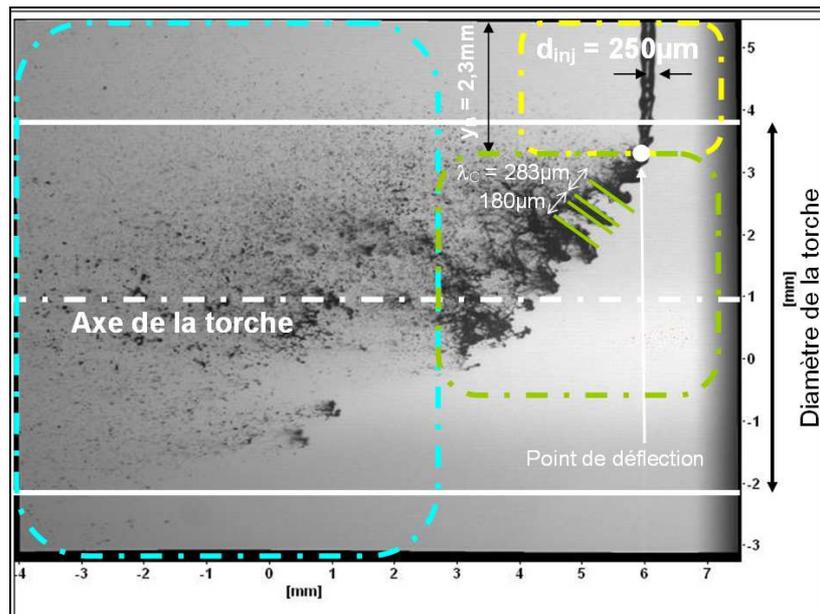


Figure 68 : Fragmentation d'un jet d'eau liquide – Condition 1

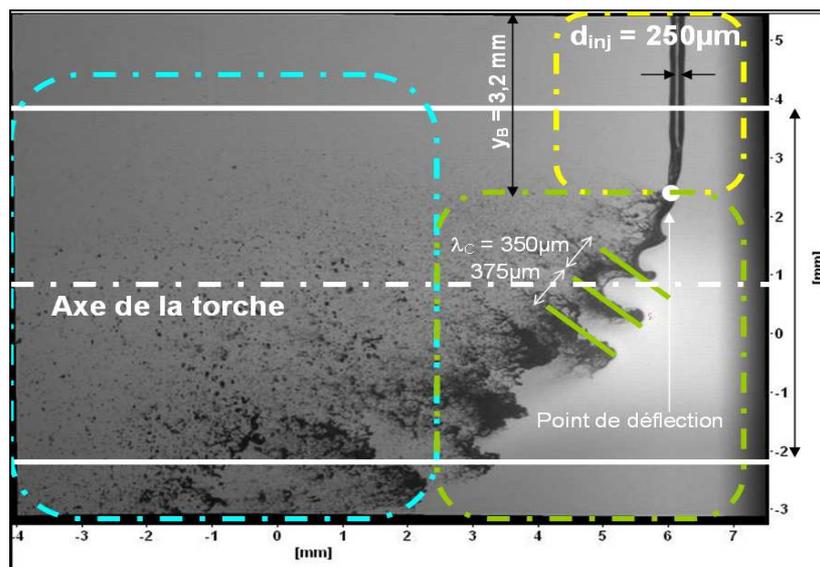


Figure 69 : Fragmentation d'un jet d'eau liquide – Condition 2

V.3.2.1. Fragmentation primaire

Sur la base des images obtenues lors de ces essais, le phénomène de fragmentation primaire peut être décrit par deux caractéristiques principales à savoir :

1. Le développement de structures en arcade régulièrement espacées à la surface du jet. Ce phénomène est principalement responsable de la destruction du jet et conduit à la formation de paquets liquides. Ce mécanisme rappelle le mode de « rupture en peigne » (cf. Tableau 12), une sous-catégorie du mécanisme III « rupture en poche », observé uniquement par *Vich et al* [147, 154] dans le cas d'un jet d'eau soumis à un flux d'air transverse. Selon leurs études, ce mode de rupture est caractérisé par des nombres de Weber gazeux compris entre 4 – 100, et des Weber liquide dans la limite inférieure de la fragmentation en poche, soit $323 < We_1 < 1200$,
2. L'arrachage de liquide à la surface du jet entraînant l'apparition de filaments liquides. Ce deuxième point fait penser à un mécanisme de type épluchage, où le jet est divisé en gouttes du fait d'un arrachage progressif de liquide à la surface du jet. Comme indiqué dans le Tableau 12, ce mécanisme est caractérisé par des nombres de Weber gazeux plus élevés.

Les calculs de nombres adimensionnels, présentés au Chapitre III, confirment la possibilité d'un mécanisme de type peigne dans les conditions de cette étude. En effet, les Weber gazeux et liquide ont été estimés respectivement à 30 et 472.

De plus, l'étude des ondes se développant à la surface du jet et conduisant à la fragmentation primaire vient confirmer la possibilité d'un tel mécanisme. En effet, d'après les travaux de *Mazallon* [153] et *Ng* [161], ces ondes, identifiées comme de type Rayleigh-Taylor, sont caractéristiques des modes de fragmentation en poche ou par épluchage. La longueur d'onde moyenne évaluée à partir des images obtenues sur un ensemble de 10 images est de 270µm et 320µm, respectivement, pour les essais 1 et 2 soit une valeur proche du diamètre de l'injecteur.

La longueur d'onde caractéristique de ces instabilités a également été estimée à partir de l'analyse linéaire des instabilités proposée par *Ranger et Nicholls* [159]. Selon cette théorie, la longueur se développant le plus rapidement à la surface du jet est donnée par l'Equation V-12.

$$\lambda_m = 2\pi \sqrt{\frac{3\sigma_d}{\gamma \Delta\rho}} \quad \text{Equation V-12}$$

Où $\Delta\rho = \rho_l - \rho_p$ est la différence de masse volumique entre le milieu dispersé et continu et γ représente l'accélération à laquelle est soumis le fragment liquide. Le terme d'accélération est

déterminé par un bilan de forces sur un cylindre de diamètre égal à celui du jet : seule la force de traînée, caractérisée par un coefficient de traînée égal à 1.2 pour un cylindre est considérée dans cette étude, ce qui conduit à l'Equation V-13. Les résultats sont présentés sur la Figure 70.

$$\lambda_m = 2\pi \sqrt{\frac{4\sigma_d}{\rho_l \times C_D \times U^2 / d_p}} \quad \text{Equation V-13}$$

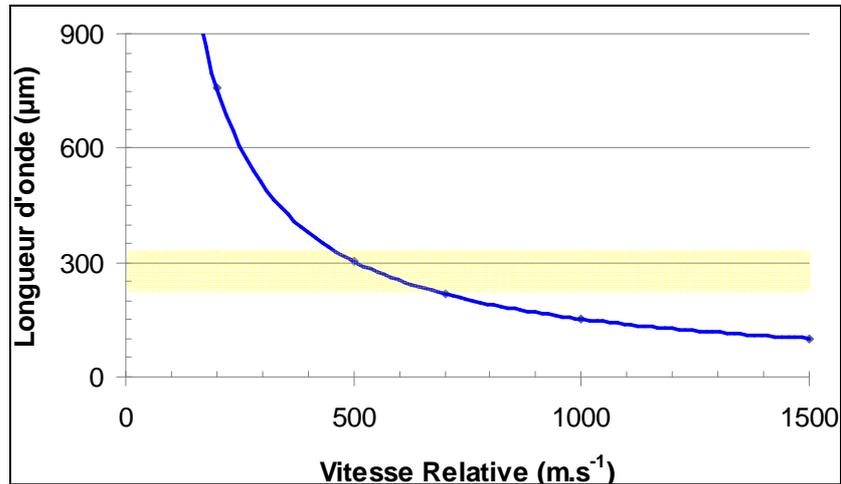


Figure 70 : Evolution de la longueur d'onde en fonction de la vitesse relative entre les phases
 Pour une vitesse relative comprise entre 500 – 700m.s⁻¹, la longueur d'onde des instabilités varie entre 330 et 217, conformément aux mesures expérimentales. L'ensemble de ces informations servira par la suite de données d'entrée pour le modèle numérique. En effet, le choix ayant été fait de ne pas modéliser la fragmentation primaire, des paquets de liquide supposés sphériques et de 270μm de diamètre seront injectés dans l'écoulement plasma dans le modèle numérique.

V.3.2.2. Fragmentation secondaire

Une fois les premiers fragments formés, ces derniers sont soumis à la fragmentation secondaire du fait de la différence relative de vitesse entre les deux phases. L'exploitation des images obtenues laisse à penser que les mécanismes impliqués se rapprochent plutôt d'une fragmentation par arrachement, caractérisée par l'entraînement continu de liquide depuis les extrémités de la goutte déformée. La Figure 71 illustre le type de mécanisme mis en jeu.

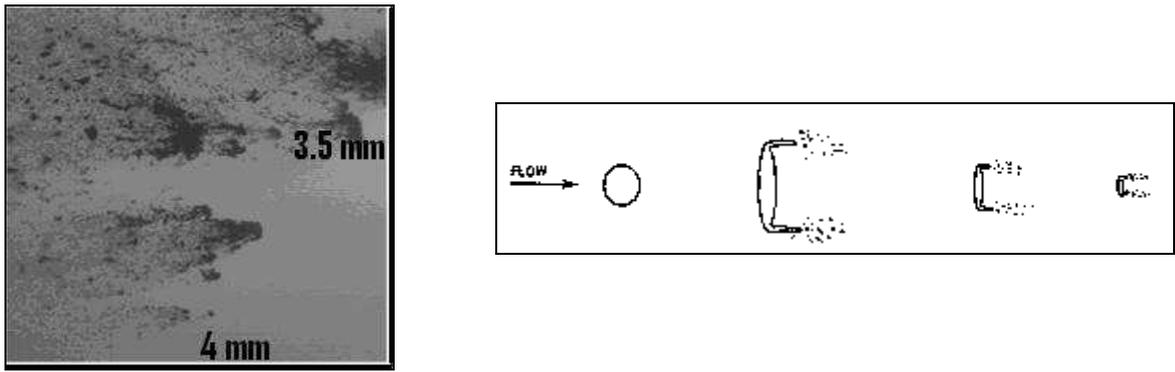


Figure 71 : Mécanisme de fragmentation secondaire s'apparentant à un mécanisme de type « Fragmentation par arrachement » [162]

L'hypothèse d'une fragmentation secondaire régie par un mécanisme dit d'arrachement qui avait été formulée au Chapitre III semble bien validée par ces résultats expérimentaux.

V.3.3. Caractérisation de la fragmentation

Un traitement numérique des images du liquide dans le jet de plasma a été réalisé avec le logiciel Davis 7.0 de LaVision [249]. Par la suite, la distribution de tailles de gouttes ainsi que son évolution par rapport à la sortie de torche sont présentés.

Avant de poursuivre, il convient de se demander « Comment caractériser la granulométrie d'une population de gouttes de tailles diverses ? ». La plupart des études utilisent généralement un diamètre moyen [254]. Cependant il en existe un grand nombre (diamètre arithmétique, volumique...) et il est nécessaire de sélectionner un diamètre pertinent vis-à-vis des objectifs de cette étude. Or les conclusions précédentes montrent que les phénomènes de transfert de chaleur (voire de masse) sont a priori limitant pour le procédé étudié. Aussi, le diamètre de Sauter a-t-il été considéré. Il est défini par l'Equation V-14 et établit un rapport entre les effets de volume et de surface. Ce diamètre semble le plus approprié pour rendre compte de phénomènes surfaciques tels que les échanges de chaleur à l'interface liquide – gaz et il sera donc utilisé dans la suite de l'étude.

$$d_{32} = \frac{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} x^3 \times f(x) dx}{\int_{d_{\min}}^{d_{\max}} x^2 \times f(x) dx} \quad \text{Equation V-14}$$

De plus, des mesures ont été réalisées à 5, 16, 27, 38, 49 and 60 mm par rapport à la sortie de la tuyère de la torche pour étudier l'évolution du diamètre de goutte. Pour chaque série de

mesures, une centaine d'images ont été analysées. Les résultats expérimentaux sont présentés sur la Figure 72. Le diamètre de Sauter (d_{32}) décroît rapidement sur les trente premiers millimètres de 110 μm à 63 μm . Ensuite le diamètre évolue très peu et se stabilise à une valeur d'environ 50 μm .

En plus des calculs présentés au Chapitre III, ces résultats confirment que la fragmentation est un phénomène rapide qui a lieu dans la première dizaine de millimètres après l'injection.

Cependant, il est important de prendre en considération les limites techniques de l'appareil de mesure utilisé. En effet, dans la configuration de l'étude, la limite de détection des caméras est de 25 μm et donc, les gouttes de diamètre inférieur ne sont pas prise en compte dans l'analyse d'images.

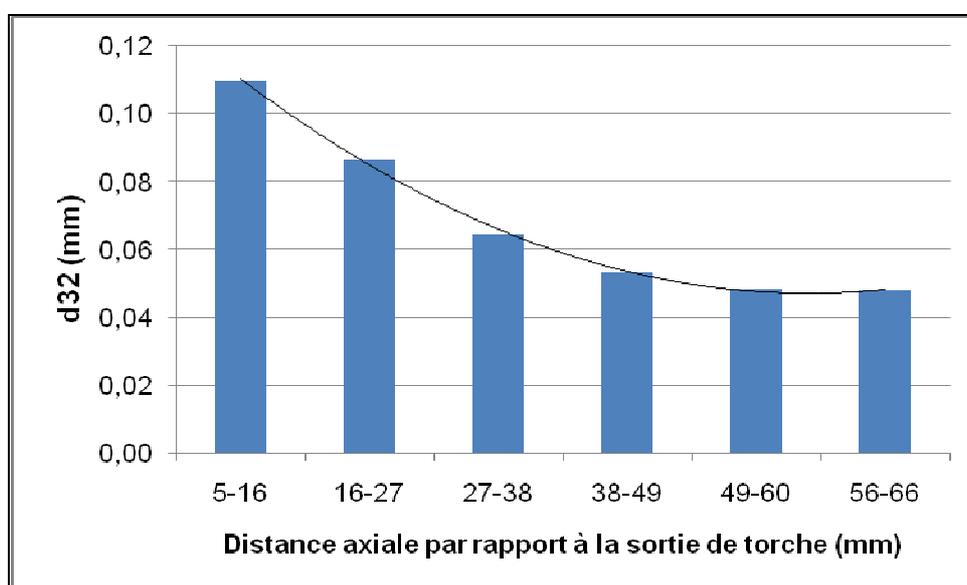


Figure 72 : Evolution du diamètre de Sauter le long de l'axe de la torche (Essai 1)

V.4. Conclusions

L'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre a permis :

1. De définir la composition d'une huile de pyrolyse modèle et ceci afin (i) de simplifier l'étude cinétique de la bio-huile et (ii) faciliter l'implémentation d'un mécanisme cinétique dans le modèle numérique. Malgré la complexité chimique de l'huile, la démarche mise en œuvre a permis de définir une huile modèle composée d'un ensemble de neuf molécules (cf. Tableau 34) permettant de rendre compte des cinq critères identifiés au Chapitre III, à savoir :

- La diversité de la composition chimique de l'huile, critère respecté en y incorporant des molécules présentant un large panel de fonctionnalités chimiques différentes (alcool, acide, phénol etc...). De plus, une large gamme de volatilité a été prise en compte en considérant des molécules très volatiles telles que l'acide acétique ($T_{eb} = 118^{\circ}\text{C}$) et non volatiles telles que l'acide hexadécanoïque ($T_{eb} = 340^{\circ}\text{C}$) ou encore la lignine ($T_{eb} = 20 - 700^{\circ}\text{C}$),
 - Du caractère réfractaire de la bio-huile réelle en y associant des molécules de type goudrons comme le naphthalène ainsi que de la lignine pure pour rendre compte de la fraction lignitique, précurseur de résidu carboné,
 - De la proportion majoritaire de certains composés tels que l'eau (25% pds) et l'acide acétique (25% pds),
 - De l'enthalpie réactionnelle
 - Des propriétés physico-chimiques clés du processus de pyro-gazéification par plasma thermique, à savoir la masse volumique, la viscosité et la tension de surface.
2. D'étudier l'apport de l'effet thermique du plasma sur la conversion thermochimique de molécules organiques et plus précisément sur la composition du gaz de synthèse et le taux de conversion. Du fait des niveaux élevés de température, l'utilisation d'un plasma thermique permet d'obtenir un gaz de synthèse à fort pouvoir calorifique (12,5 – 23,6 MJ.kg⁻¹), enrichi en hydrogène et en monoxyde de carbone et ceci quelles que soient les conditions opératoires mises en œuvre. De telles valeurs de PCI ($\approx 17 \text{ MJ.kg}^{-1}$) ont été obtenues pour des procédés autothermiques catalytiques à faible température (800°C) orientant les réactions vers la production d'H₂ et de CO. Par conséquent, l'utilisation d'un procédé allothermique permet de s'affranchir de l'utilisation de catalyseurs tout en obtenant un syngas de pouvoir calorifique identique voire supérieur. De plus, la quantification de goudrons conduit à des résultats prometteurs puisque les teneurs estimées sont de l'ordre de la dizaine de mg.Nm⁻³. Cependant, ce résultat devra être précisé par des essais supplémentaires. Enfin, trois paramètres principaux ont été définis comme particulièrement influents sur l'efficacité de la transformation, à savoir :
- La configuration d'injection. En effet, pour des conditions plasma données, l'injection de la matière sous forme liquide permet d'améliorer l'efficacité de la transformation d'environ 30% comparée à l'injection de la matière sous forme gazeuse, les réactifs liquides étant injectés au cœur des zones les plus chaudes et les plus réactives.

- L'enthalpie spécifique du plasma h , ou plus précisément, le ratio enthalpique

$$R = \frac{\bar{h}}{\Delta_r H_i(1500^\circ C)}, \text{ où } \Delta_r H_i(1500^\circ C) \text{ représente l'enthalpie de réaction de la}$$

transformation thermochimique du composé i à $1500^\circ C$. Sur la plage d'étude considérée, le taux de conversion en monoxyde de carbone est une fonction linéaire de cette grandeur et cela quelque soit le réactif considéré. D'une manière générale, la nature des réactifs utilisés ne modifie pas l'efficacité de la transformation et cela malgré la diversité des produits chimiques étudiés, allant de molécules favorables à la production de gaz permanents (acide acétique), et d'autres induisant la formation de goudrons (méthane). Par conséquent, les cinétiques réactionnelles ne sont pas limitantes dans le procédé. Les efforts en terme de développement industriel devront donc plutôt porter sur le design du réacteur afin d'optimiser les mélanges plasma –liquide et le temps de séjour des réactifs liquides dans le dard plasma de telle sorte que les échanges plasma-gouttes, phénomènes limitant pour le procédé, aient le temps de s'établir et conduire à des taux de conversion proches de 1.

- La nature du gaz plasmagène considéré. Dans le cadre de cette étude, cette caractéristique peut être reliée à la notion de volume utile plasma, favorable à l'efficacité de la transformation. D'après les essais de pyro-gazéification, la cinétique n'est pas le processus limitant : il semblerait que ce soit les transferts de chaleur et/ou de matière qui jouent ce rôle. L'augmentation du temps de séjour assurerait donc à ces phénomènes le temps de s'établir.

3. D'étudier la phénoménologie impliquée dans la fragmentation d'un jet liquide par l'écoulement plasma. Les résultats observés expérimentalement sont conformes aux calculs préliminaires présentés au Chapitre III, à savoir que : (i) la fragmentation primaire est régie par un mécanisme en peigne dont les instabilités RT^* sont de l'ordre de grandeur du diamètre de l'injecteur. Sur la base de ce constat, le diamètre initial des gouttes du modèle numérique sera pris égal à la longueur d'onde mesurée, caractéristique de ces instabilités. De plus, (ii) la fragmentation secondaire est gouvernée par des mécanismes de type arrachement. Les distributions de gouttes obtenues serviront de données de validation du modèle numérique. Enfin, il s'avère que les mécanismes de fragmentation impliqués en milieu plasma thermique présentent des similitudes avec ceux rencontrés dans des problèmes hydrodynamiques plus classiques mettant en jeu la rencontre d'un liquide avec des écoulements transverses de gaz froids.

VI. Résultats numériques

Ce chapitre s'intéresse à la modélisation de la transformation thermochimique d'un jet liquide de bio-huile par un écoulement plasma thermique non réactif transverse. La méthodologie d'étude est rappelée sur la Figure 73. Ce travail se décompose en deux étapes qui sont la modélisation de l'interaction plasma-gouttes et la modélisation de cinétiques réactionnelles en milieu plasma. Les résultats relatifs à ces deux étapes sont présentés dans cette section. La même démarche de travail a été systématiquement adoptée : dans un premier temps le modèle est validé par comparaison des résultats numériques aux résultats expérimentaux. Puis dans un deuxième temps, les résultats sont extrapolés pour des conditions non explorées expérimentalement.

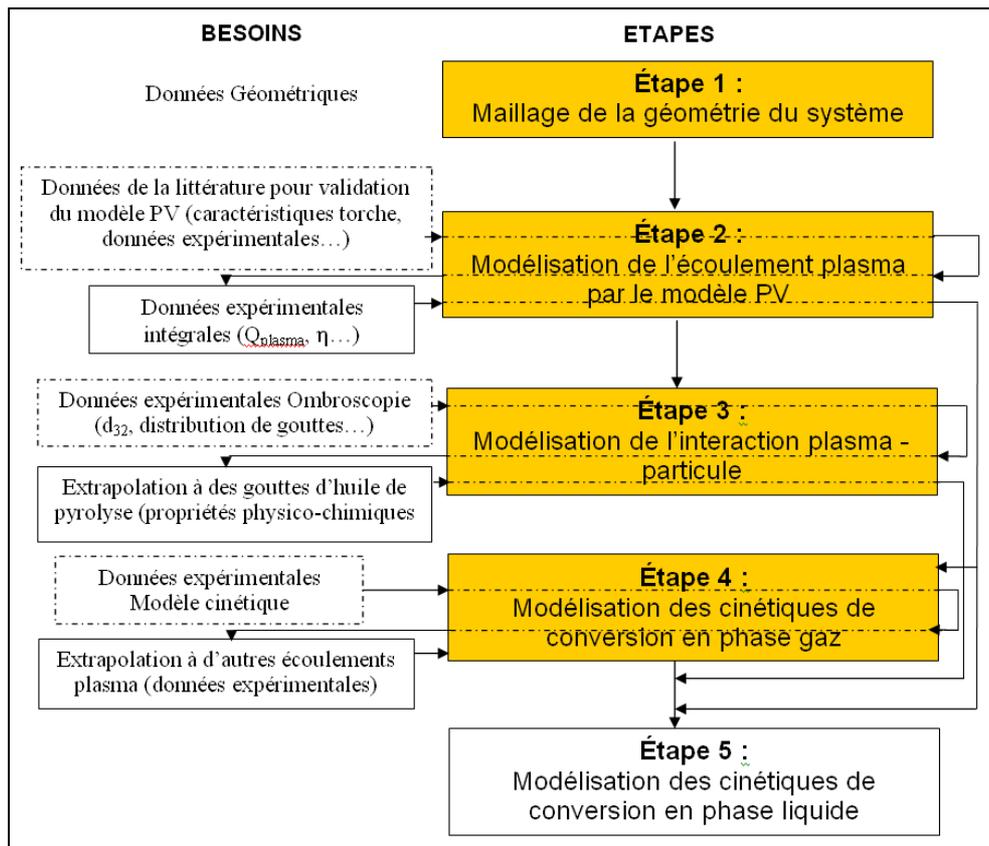


Figure 73 : Illustration de la démarche numérique mise en œuvre

Cependant, avant toute autre considération, il est nécessaire de modéliser l'écoulement plasma thermique. Cette étape, bien que d'intérêt scientifique moindre dans le cadre de cette étude, est malgré tout primordiale. En effet, elle influe directement sur la validation des modèles d'interaction plasma-gouttes puisqu'elle conditionne l'histoire thermohydraulique des réactifs. Il est donc important de disposer d'un modèle d'écoulement plasma validé. Le manque de mesures locales de température et de vitesse, permettant de caractériser l'écoulement plasma obtenu avec la torche A0025, nous a amenés à considérer le modèle PV (cf. §II.2.3.1), modèle plasma qui ne nécessite que la connaissance de données intégrales (débit de gaz plasmagène, rendement thermique de la torche...). De plus, ne disposant pas des données expérimentales nécessaires pour valider le modèle de l'écoulement plasma dans les conditions de l'étude, le modèle a été validé sur un cas de la littérature puis mis en œuvre pour les conditions de l'étude.

VI.1. Modélisation de l'écoulement plasma

VI.1.1. Mise en place du calcul

Afin de valider la méthodologie de modélisation de l'écoulement plasma selon le modèle PV, le choix s'est porté sur un écoulement Ar-H₂ dont les caractéristiques sont proposées dans le Tableau 43. Ces conditions ont été retenues du fait des nombreuses caractérisations disponibles dans la littérature, en particulier en termes de vitesse et température du jet. De plus elles ont été étudiées par *Baudry* [114] lors de la modélisation tridimensionnelle du comportement dynamique du pied d'arc dans cette torche. Les pertes radiatives ont été prises en compte par un terme puit, ajouté dans l'équation de l'énergie correspondant au coefficient d'émission nette du gaz plasmagène considéré fonction de la température dans la torche [255]. La température de la paroi interne au niveau de l'anode est imposée et fixée à 700 K. Une analyse de sensibilité réalisée sur cette température a montré le peu d'influence de cette valeur sur l'écoulement du fait des forts gradients au niveau de cette zone. Comme précisé précédemment, un modèle de turbulence de type k- ϵ RNG a été considéré. Les conditions aux limites mises en œuvre pour ces calculs sont présentées dans le Tableau 60. Le modèle a été évalué pour deux géométries de la zone de chauffage dans la tuyère, à savoir l'une de forme conique, l'autre de forme conique – cylindrique (cf. Figure 74). Dans le modèle PV, cette zone est supposée modélisée le volume dans lequel s'effectue la conversion énergie électrique – énergie thermique.

Tableau 43 : Paramètres opératoires de la torche à plasma utilisées dans l'étude numérique pour la validation de la méthodologie PV

Gaz plasmagènes	Ar – H ₂ (25%)
Q _{plasma} (Nl.min ⁻¹)	45 + 15
\dot{q} (kg.s ⁻¹)	1,25.10 ⁻³
d _{torche} (m)	7.10 ⁻³
Intensité du courant d'arc (A)	600
Tension d'arc (V)	65
Puissance effective (kW)	21,5
Rendement (%)	55

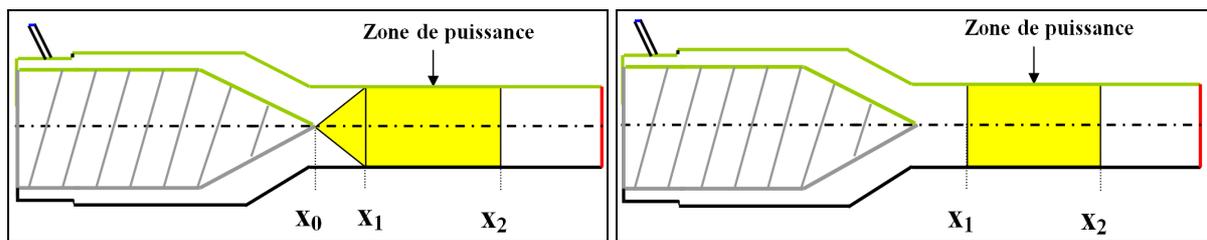


Figure 74 : Schéma des géométries conique-cylindrique (gauche) et cylindrique (droite) de la zone de chauffage pour la validation du modèle d'écoulement plasma PV

VI.1.2. Validation de la méthode

Les profils de vitesse et de température radiaux obtenus en sortie de torche ont été comparés aux profils obtenus par *Dussoubs* [124] et *Baudry* [114] lors de la modélisation tridimensionnelle d'un écoulement plasma identique. Ces profils avaient été validés par leurs auteurs à partir de données expérimentales des champs de vitesse et de température dans le cœur du jet de plasma. Les données relatives à la dimension des zones de chauffage sont présentées dans le Tableau 44. Les résultats sont présentés sur les Figure 75 et Figure 76.

Tableau 44 : Dimensions des zones de chauffage conique et conique-cylindrique

Géométrie	x ₀ -x ₁ (mm)	x ₁ -x ₂ (mm)	Rendement (%)
Cylindrique (C)	Néant	15.7	54.6
Conique – Cylindrique (CC)	3.9	15.7	54.0

Les deux types de géométrie de la zone de chauffage donnent des résultats sensiblement identiques pour le profil de température en sortie de torche. La température maximale sur l'axe est d'environ 12000 K. On peut tout de même noter que la géométrie cylindrique donne un

profil légèrement plus plat que celui obtenu avec la géométrie conique-cylindrique pour laquelle le chauffage et donc la dilatation des gaz et plus importante au centre qu'en périphérie.

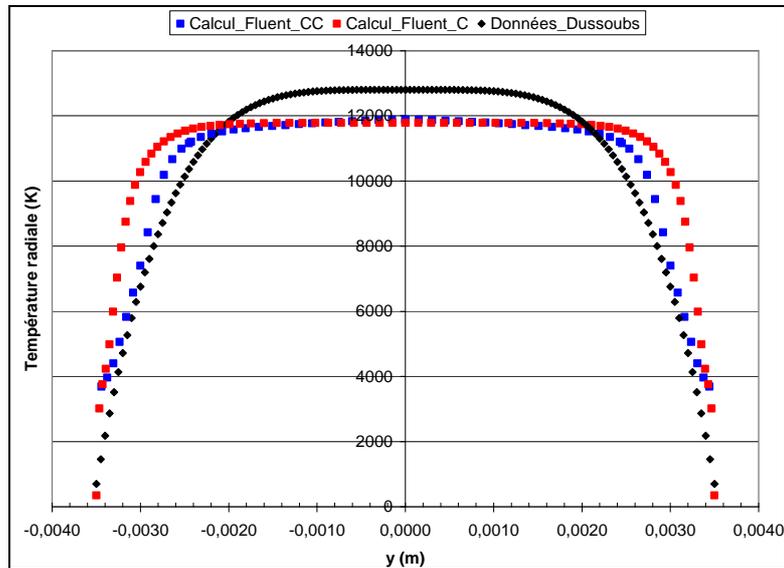


Figure 75 : Profils de température radiale en sortie de tuyère de torche pour une géométrie de la zone de chauffage cylindrique (courbe rouge) et conique-cylindrique (courbe bleue)

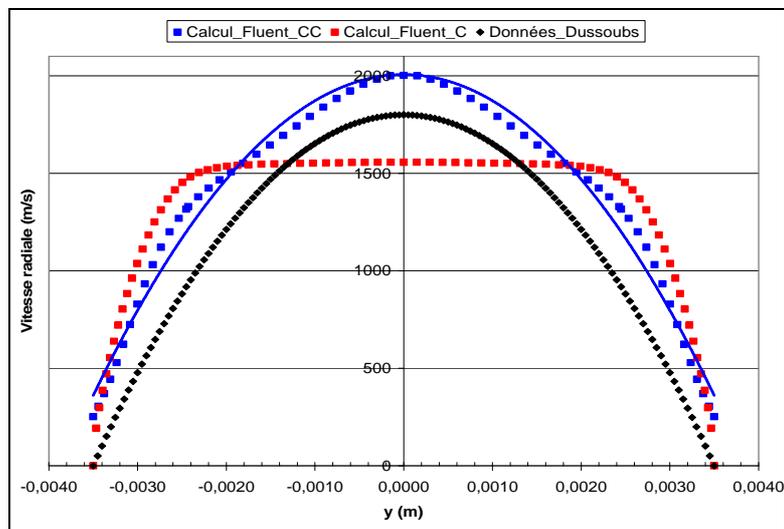


Figure 76 : Profils de vitesse radiale en sortie de tuyère de torche pour une géométrie de la zone de chauffage cylindrique (courbe rouge) et conique-cylindrique (courbe bleue)

Ce constat est amplifié pour les profils de vitesse : en effet, la géométrie cylindrique conduit à un profil plat, éloigné des données de la littérature tant de par sa forme que de par sa vitesse au niveau de l'axe de la torche ($1550 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ au lieu de $1800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). En revanche, la géométrie

conique-cylindrique conduit à un profil parabolique en meilleure adéquation avec les données de la littérature : en effet, on observe une forme de type parabolique pour les résultats de cette étude, en accord avec le profil retenu par *Dussoubs* [124] et établi à partir de données expérimentales. Ce résultat est en adéquation avec un régime d'écoulement laminaire dans la tuyère de torche. La vitesse sur l'axe est surestimée d'environ 10%. L'utilisation d'une géométrie de type conique-cylindrique confère à l'écoulement plasma un profil de vitesse en meilleur accord avec les données de la littérature. De par les faibles écarts obtenus relativement à la simplicité du modèle, la modélisation d'un écoulement plasma par le modèle PV est considérée comme validée.

Au vu de ces résultats, une géométrie conique-cylindrique a été utilisée pour l'ensemble des écoulements plasma modélisé à l'aide du modèle PV dans cette étude. Ce type de modélisation concerne les écoulements plasma de la torche A0025, pour laquelle aucune donnée expérimentale de validation n'est disponible. Par la suite sont présentés les résultats numériques concernant les interactions plasma-gouttes. Dans ce cas, un modèle PVT a été privilégié. En effet, la géométrie de la torche F4 et l'écoulement plasma Ar-H₂ (25% vol.) considéré lors des essais ont fait l'objet de nombreuses études de validation et les formes des profils, parabolique pour la vitesse et en puissance 4,5 pour la température, sont généralement admises [114, 121, 133].

VI.2. Modélisation du traitement lagrangien de gouttes d'huile de pyrolyse par un écoulement plasma

Cette partie s'intéresse à la mise en place, la validation et l'extrapolation d'un modèle numérique d'interactions plasma-goutte. Dans un premier temps, le modèle numérique a été validé sur la base des mesures expérimentales présentées au Chapitre V.3, pour un jet d'eau liquide fragmenté par un écoulement plasma Ar-H₂. Puis dans un deuxième temps, les résultats ont été extrapolés à des gouttes d'huile de pyrolyse qui est le réactif d'intérêt dans cette étude.

VI.2.1. Validation du modèle

VI.2.1.1. Mise en place du calcul

Les mêmes conditions plasma que celles utilisées pour les essais expérimentaux ont été considérées, à savoir un plasma Ar-H₂ dont les caractéristiques de fonctionnement sont

présentées dans le Tableau 42. La géométrie ainsi que les conditions aux limites utilisées dans ce calcul sont décrites plus en détail en ANNEXE IV (cf. p. 285).

Le diamètre de la tuyère de torche étant différent de celui-ci utilisé lors de la validation du modèle PV, présenté précédemment, les résultats de validation n'ont pas pu être utilisés directement. Cependant, de nombreuses études [114, 121, 124, 133] s'intéressant à des écoulements plasma Ar-H₂ avec 25% d'hydrogène, considèrent que les profils de vitesse et de température en sortie de torche peuvent être décrits respectivement par une loi parabolique et une loi en puissance 4,5. C'est pourquoi, l'intérieur de la tuyère de torche n'a pas été considéré dans cette partie et l'écoulement plasma a été modélisé par la méthode PVT (cf. §II.2.3.2). Sur la base de la résolution des bilans matière et énergie en sortie de tuyère, les profils de vitesse et de température sont supposés pouvoir s'exprimer respectivement sous la forme de l'Equation VI-1 et de l'Equation VI-2.

$T(r) = (T_{\max} - T_A) \left(1 - \left(\frac{r}{R_{\text{torche}}} \right)^{4,5} \right) + T_A$	Equation VI-1
$V(r) = V_{\max} \left(1 - \left(\frac{r}{R_{\text{torche}}} \right)^2 \right)$	Equation VI-2

Où V_{\max} , T_{\max} , T_A et R_{torche} sont respectivement égaux à 1800 m.s⁻¹, 12600K, 700K et 6 mm. Les profils axiaux associés, présentés sur la Figure 77 et obtenus par le modèle PVT sont par conséquent très proches de ceux obtenus dans le précédent chapitre.

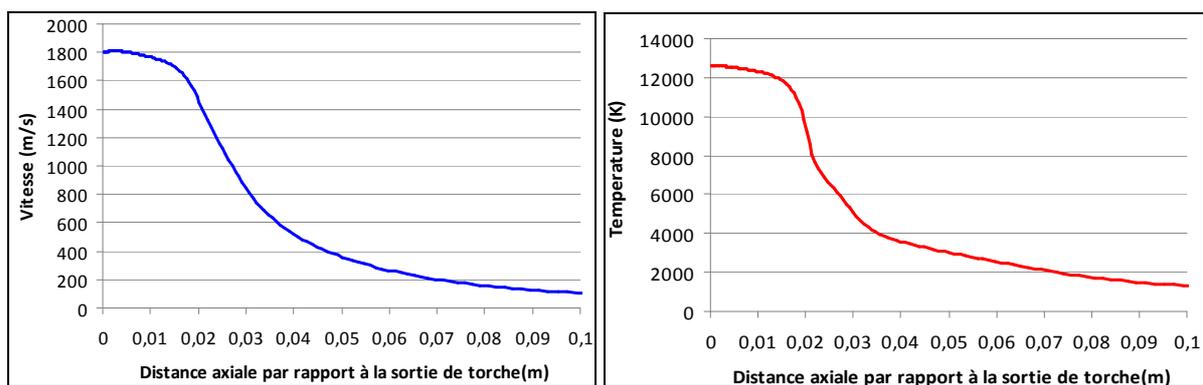


Figure 77 : Variation des profils de vitesse et de température le long de l'axe de la torche en sortie de torche

Ils montrent, pour une puissance effective similaire, une similitude entre un écoulement 33-10 Nl.min⁻¹ dans une torche de 6mm et 45-15 Nl.min⁻¹ pour une torche de 7 mm de diamètre.

La configuration de l'essai 1 (cf. Tableau 42) a été retenue pour la validation du modèle d'interaction plasma-gouttes car elle conduit à un meilleur mélange plasma – goutte, plus intéressant d'un point de vue procédé. Sur la base des mesures expérimentales, des gouttes d'eau d'un diamètre initial de 270 µm ont été considérées (cf. §V.3.2.1). Les conditions opératoires numériques d'injection du liquide sont identiques à celles des essais expérimentaux (cf. Tableau 42). Seule la position radiale de l'injection a été modifiée : cette dernière a été placée à 4 mm au lieu de 13 mm comme dans les conditions expérimentales afin de s'affranchir des problèmes numériques liés à l'évaporation des gouttes liquides de 270µm avant qu'elles ne pénètrent dans le plasma. Ces problèmes viennent du fait que le jet liquide cohérent n'est pas modélisé. Seules des gouttes de 270 µm sont considérées numériquement, les transferts entre le milieu environnant et la goutte s'en trouvant accélérés. Les propriétés de l'eau liquide ont été considérées variables avec la température sur la plage 0 – 100°C : ces données sont issues du logiciel Component Plus version 3.6 (Prosim).

VI.2.1.2. Résultats

Par la suite, les résultats du modèle sont comparés à ceux de l'expérimentation afin de valider un modèle numérique de fragmentation secondaire en milieu plasma thermique. Ce travail passe par le choix d'un modèle et des constantes le définissant. Dans un premier temps, le modèle TAB et Wave ont été comparés aux résultats expérimentaux. Les constantes B_0 et B_1 du modèle Wave ont été prises par défaut à 0,61 et 1,73. Dans une deuxième étape, une étude de sensibilité est réalisée sur ces constantes.

- **Discrimination d'un modèle**

Bien que les résultats des calculs des nombres de Weber (cf. §III.1) ainsi que les résultats expérimentaux amènent à penser que le modèle Wave serait le plus approprié pour notre étude, les deux modèles de fragmentation disponibles dans le code Fluent, à savoir le *Wave* et le *TAB* ont été utilisés. En effet, le peu de données sur la rupture d'un jet liquide par un écoulement plasma transverse, nous a amenés à tester ces deux modèles.

La validation du modèle numérique a été réalisée dans le plan défini par rapport au diamètre de la torche. Les données numériques ont été retraitées sous Excel en réalisant un inventaire par

bande de 10 μm de largeur sur l'ensemble des gouttes présentes dans la zone d'intérêt. Cinq zones géométriques d'intérêt ont été considérées de 11 mm de largeur et 8 mm de hauteur : 5-16, 16-27, 27-38, 38-49 et 49-60 mm, distance axiale donnée par rapport à la sortie de torche. Dans un premier temps, le modèle a été validé sur la première zone, c.-à-d. entre 5 et 16 mm par rapport à la sortie de torche. La Figure 78 compare les distributions des diamètres de gouttes obtenues numériquement à l'aide du modèle TAB et du modèle Wave aux résultats expérimentaux. Pour une question de lisibilité des graphiques, seules les gouttes ayant un diamètre inférieur à 150 μm ont été représentées. En effet, les gouttes de diamètre supérieur à 150 μm représentent moins de 6% du total.

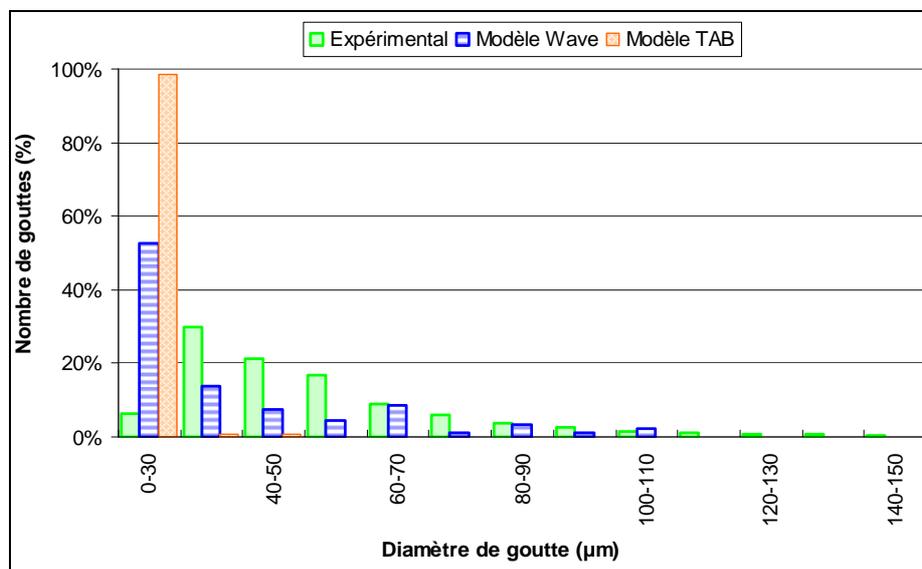


Figure 78 : Comparaison des valeurs expérimentales et numériques non corrigées de la distribution du diamètre des gouttes entre 5 et 16 mm de la sortie de torche

Il apparaît nettement que, quelque soit le modèle numérique considéré, le nombre de « petites gouttes » est surestimé par rapport aux résultats expérimentaux. En effet, 99% et 53% des gouttes ont un diamètre inférieur à 30 μm avec, respectivement, le modèle TAB et le modèle Wave, au lieu de 6% expérimentalement. Cette différence peut s'expliquer par la limite de résolution du système d'analyse expérimentale, les gouttes ayant un diamètre inférieur à 25 μm ne pouvant pas être détectées. C'est pourquoi, pour valider cette hypothèse, les résultats numériques ont été retraités en éliminant artificiellement toutes les gouttes de diamètre inférieur à 25 μm . Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure 79 et compilés dans le Tableau 45.

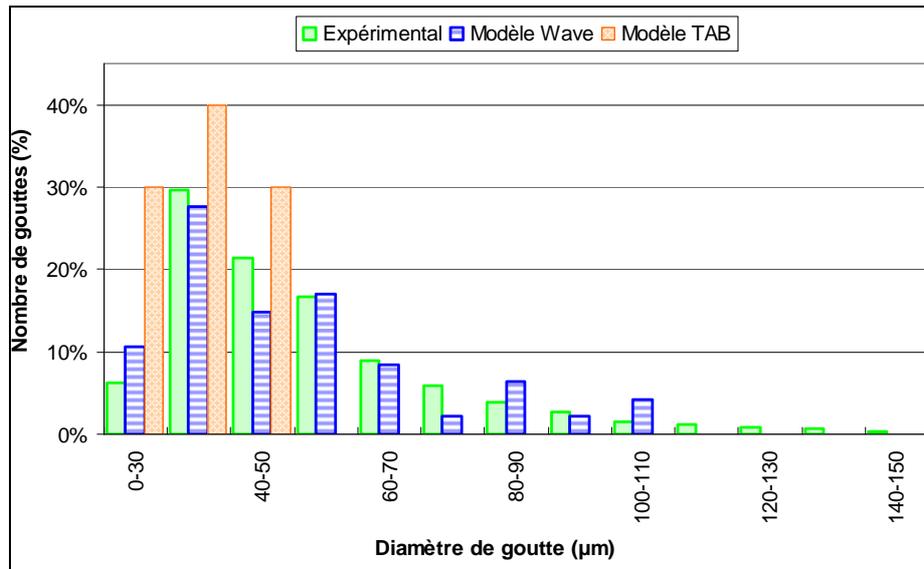


Figure 79 : Comparaison des données expérimentales et numériques corrigées sur la distribution du diamètre de gouttes entre 5 et 16 mm de la sortie de torche

Tableau 45 : Comparaison des diamètres de Sauter et arithmétique (d_{32} et d_{10}) obtenus expérimentalement et numériquement

	Diamètre de Sauter (m)	Diamètre arithmétique moyen (m)	Ecart relatif (%)	
Experimental	$110 \cdot 10^{-6}$	$54 \cdot 10^{-6}$	d_{32}	d_{10}
Données corrigées ($dp > 25\mu\text{m}$)				
Modèle TAB	$38 \cdot 10^{-6}$	$33 \cdot 10^{-6}$	65	39
Modèle Wave	$121 \cdot 10^{-6}$	$60 \cdot 10^{-6}$	10	11
Données non corrigées, $\forall dp$				
Modèle TAB	$18,4 \cdot 10^{-6}$	$11 \cdot 10^{-6}$	83	80
Modèle Wave	$113 \cdot 10^{-6}$	$42 \cdot 10^{-6}$	3	22

Avec cette correction, une meilleure correspondance est obtenue entre les résultats expérimentaux et ceux prédits par le modèle Wave. En effet, la différence relative entre le diamètre de Sauter expérimental et numérique est inférieur à 10%. L'écart sur le diamètre arithmétique moyen est également faible, inférieur à 2%. En revanche, le modèle TAB surestime toujours le nombre de petites gouttes : l'écart relatif entre les diamètres de Sauter expérimental et numérique est supérieur à 80%.

L'évolution du diamètre de Sauter le long de l'axe de la torche est comparée sur la Figure 80 pour les mesures expérimentales et numériques non corrigées, c.-à-d. que toutes les gouttes sont considérées y compris celles de diamètre inférieur à $25 \mu\text{m}$.

Sur les 16 premiers millimètres, une bonne correspondance est observée entre le modèle Wave et l'expérience conformément aux résultats présentés précédemment. En revanche, au-delà de cette zone, toutes les gouttes obtenues par le modèle numérique ont un diamètre inférieur à 25 μm , un résultat non-conforme aux mesures expérimentales pour lesquelles le diamètre de Sauter est d'environ 85 μm .

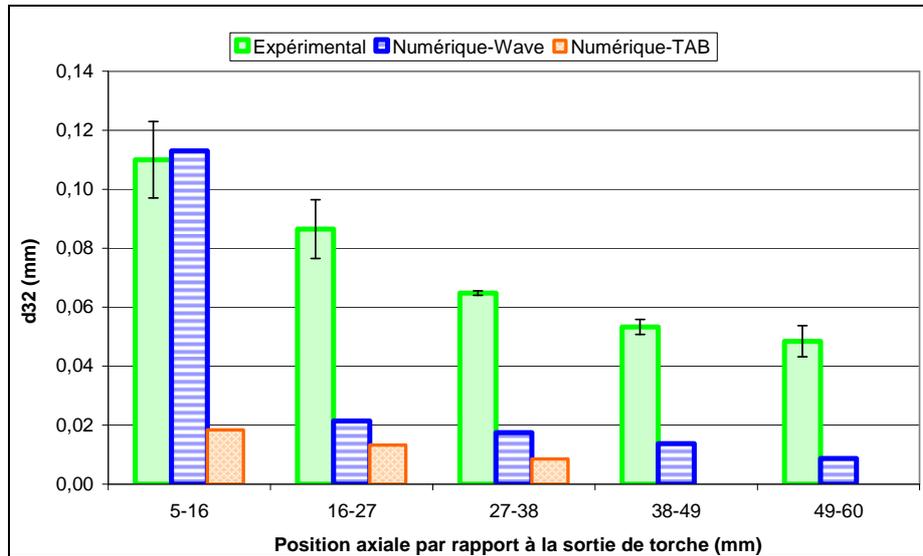


Figure 80 : Variation du diamètre de Sauter non corrigé le long de l'axe de la torche

Les conditions plasma de cette étude étant différentes des conditions d'écoulement froids pour lesquelles les deux constantes du modèle Wave (B_0 et B_1 , cf. §II.3.2.2) ont été validées, une analyse de sensibilité a été réalisée sur ces constantes afin d'évaluer leur influence sur l'évolution du diamètre moyen des gouttes. En effet, les valeurs de ces constantes empiriques, préconisées dans le code Fluent et égales respectivement à 0,61 et 1,73, sont issues des travaux de *Reitz* [181] et *Liu* [182] et ont été obtenues pour des gouttes de fuel soumises à un écoulement d'air transverse, soit dans des conditions expérimentales différentes de celles de cette étude. Par conséquent, des calculs ont été réalisés afin d'évaluer l'influence de ces deux paramètres sur la distribution de gouttes.

- **Effet de la constante B_1**

L'effet de cette constante a été étudié pour cinq valeurs différentes, à savoir 0,5 – 1 – 1,73 (la valeur par défaut dans Fluent), 3 et 6. Les résultats sont illustrés sur la Figure 81.

Plus la valeur de cette constante est élevée et plus le diamètre de Sauter sur les 10 premiers millimètres est élevé. Par conséquent, en augmentant la valeur de la constante B_1 , le phénomène

de fragmentation est ralenti. En effet, numériquement, cette constante intervient dans le temps de fragmentation τ , comme défini à la page 110. Cependant, il est à noter qu'une modification de cette grandeur n'affecte pas réellement le diamètre des gouttes finales, celui-ci étant approximativement égal à $20\mu\text{m}$ au-delà de 16 mm quel que soit la valeur de B_1 . Ce résultat confirme, qu'au-delà de 16 mm, la fragmentation n'est plus le phénomène prépondérant, les phénomènes de transferts de chaleur et de matière prenant le relai.

En conclusion, la constante B_1 prise égale à 1.73 conduit à des résultats en accord avec les résultats expérimentaux et le diamètre de sauter au-delà de 16 mm après la zone d'injection est d'environ 20 micromètres.

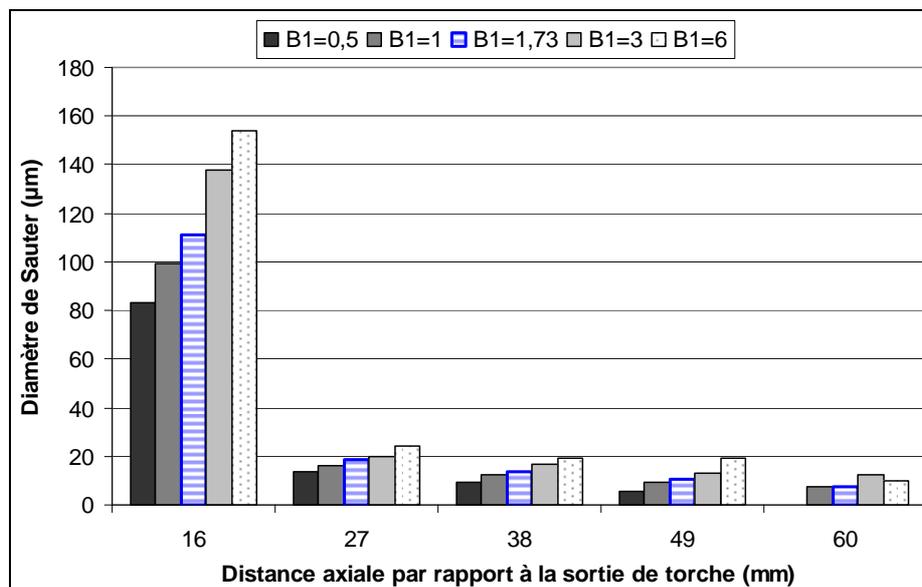


Figure 81 : Influence de la constante de fragmentation B_1 sur le diamètre de Sauter non corrigé

- **Effet de la constante B_0**

Dans le modèle *Wave*, le diamètre des gouttes filles est proportionnel à la longueur d'onde se développant le plus rapidement à la surface liquide. La constante B_0 est définie comme le facteur de proportionnalité entre ces deux grandeurs (cf. p. 110). La Figure 82 illustre l'effet de cette constante sur le diamètre de Sauter, calculé à différentes positions axiales par rapport à la sortie de torche 5 - 16, 16 - 27, 27 - 38, 38 - 49 et 49 - 60 mm. Cette constante agit de manière opposée à B_1 : en effet, le diamètre de Sauter est quasi constant dans la première zone de fragmentation, c.-à-d. sur les dix premiers millimètres après l'injection. En revanche, au-delà, des différences apparaissent en fonction de la valeur de B_0 : plus celle-ci est élevée et plus le diamètre final des gouttes est élevé. Ne disposant pas de données expérimentales suffisantes

pour valider le modèle numérique au-delà de la zone régissant majoritairement la fragmentation secondaire, la valeur de B_0 égale à 0,61 a été conservée pour la suite des calculs.

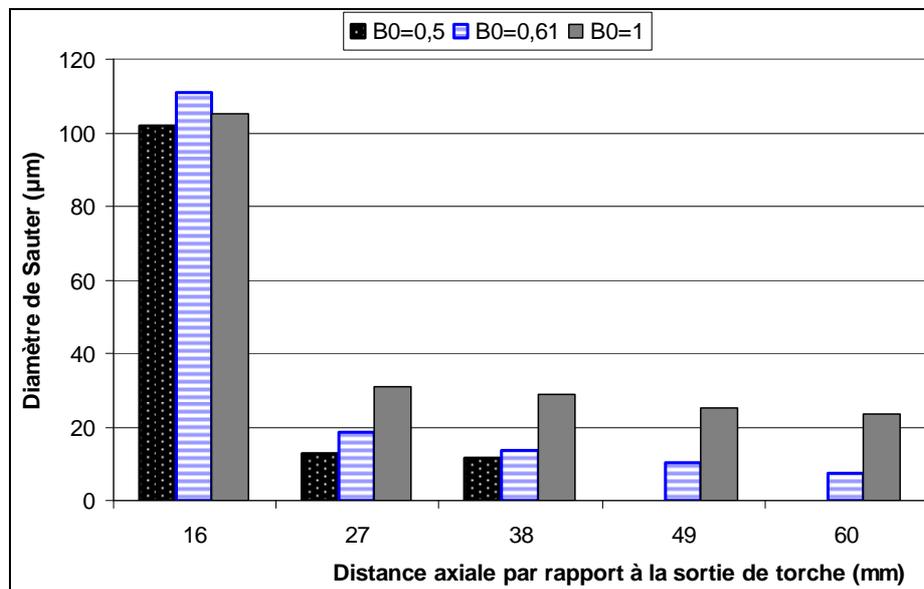


Figure 82 : Influence de la constante de fragmentation B_0 sur le diamètre de Sauter non corrigé

Au vu de cette analyse de sensibilité, une modification des paramètres du modèle Wave, B_0 et B_1 , ne permet pas dans l'état actuel du modèle d'obtenir des résultats numériques satisfaisant au-delà de la zone des 16 mm de la sortie de torche. Ces différences expérimentales - numériques peuvent s'expliquer en partie par le fait que le modèle numérique ne considère pas d'interaction avec la phase continue. Par conséquent, le refroidissement de l'écoulement plasma lié au chauffage et à l'évaporation de l'eau liquide n'est pas modélisé, conduisant ainsi à un écoulement plasma plus chaud et plus rapide qu'il ne l'est en réalité. L'écoulement étant plus rapide, les gouttes « voient » une force de traînée, principale responsable de la fragmentation secondaire, plus importante, conduisant à un diamètre de Sauter sous-estimé, c.-à-d. 4 fois plus faible. En revanche, il est à noter que, sur les 16 premiers millimètres, la non prise en compte de l'interaction de la phase dispersée avec l'écoulement plasma est moins pénalisante du fait de la rapidité du phénomène de fragmentation relativement aux transferts de chaleur et de matière. En effet, le temps caractéristique de l'étape de fragmentation a été estimé au Chapitre III, sur la base de corrélations empiriques, à une centaine de microsecondes. Ce résultat semble confirmé tant expérimentalement que numériquement. En effet, aussi bien pour les mesures expérimentaux que ceux numériques, au-delà de 20 mm après l'injection, le diamètre de Sauter évolue très peu, indiquant que le phénomène de fragmentation secondaire est terminé. Sur cette

zone, les calculs numériques conduisent à une vitesse moyenne des gouttes d'environ 300 m.s^{-1} . Le temps de fragmentation est ainsi estimé à $60\mu\text{s}$, confirmant les conclusions du paragraphe III.1.

Au vu de ces éléments, le modèle Wave, sans interaction avec la phase continue (c.-à-d. ne prenant pas en compte, dans les équations de Navier-Stockes résolues pour la phase continue, les termes de puits de chaleur et les termes sources d'ajout de matière liés à l'évaporation des gouttes), permet d'obtenir des résultats conformes aux mesures expérimentales sur les 16 premiers millimètres après l'injection du fait de la rapidité du phénomène de fragmentation. Au-delà, il semble nécessaire de prendre en considération l'interaction avec la phase continue. Pour compléter ce travail, il pourrait être envisagé (i) de réaliser des essais supplémentaires utilisant une lentille de plus grande focale afin d'essayer de quantifier l'ensemble des gouttes formées, y compris celles de diamètres inférieures à $25 \mu\text{m}$. De telles mesures permettraient de consolider le modèle numérique ; (ii) de développer un modèle numérique tridimensionnel afin de tenir compte du refroidissement de l'écoulement plasma par la phase dispersée aqueuse et du caractère non-axisymétrique de la fragmentation.

VI.2.2. Extrapolation des résultats à une huile de pyrolyse modèle

VI.2.2.1. Mise en place du calcul

La même démarche numérique a ensuite été mise en place afin d'étudier l'interaction de gouttes d'huile de pyrolyse avec un écoulement plasma Ar/H₂. Les propriétés physico-chimiques de l'huile considérées pour le calcul sont présentées dans le Tableau 46. Sur la base des travaux réalisés pour définir une huile de pyrolyse modèle (cf. §-), la composition de l'huile a été prise égale à celle présentée dans le Tableau 46. Elle diffère un peu de celle obtenue au paragraphe -. En effet, ne disposant pas des propriétés de (i) l'eugénol, du 2methoxy-4-methyl, du phénol et (ii) du levoglucosan et de la lignine, ces espèces ont été incluses pour les premiers dans la proportion de phénol et pour les deux derniers dans celle d'acide hexadecanoïque. Les propriétés de ces composés chimiques ont été considérées comme variable avec la température, les données sont issues de la base de données du logiciel ProSim.

De plus, la vitesse d'injection a été déterminée de telle sorte que la quantité de mouvement des gouttes de bio-huile soit identique à celle de l'eau lors des essais expérimentaux, soit : $(\rho v^2)_{\text{huile}} = (\rho v^2)_{\text{eau}}$. Seul le modèle de fragmentation Wave a été utilisé, le TAB s'étant

montré inadapté à la gamme de nombres de Weber rencontrées dans cette étude. Les constantes du modèle B_0 et B_1 ont été prises égales respectivement à 0,61 et 1,73 comme expliqué ci-dessus (cf. §VI.2.1.2).

Tableau 46 : Propriétés physiques et composition chimique de la bio-huile modèle étudiée

Propriétés physiques				Composition Chimique	
Masse Volumique (kg.m^{-3})	1180			Espèce	% pds
Viscosité (mPa.s)	T ($^{\circ}\text{C}$)			Eau	24,9
	20	40	60	Acide acétique	25,0
	25,4	15,5	4,4	Phénol	26,1
Tension de surface (mN.m^{-1})	25,8			2-methoxy-4-methyl, phénol	
Conductivité thermique ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)	0,28			Eugénol	24,0
	Capacité thermique (J.kg^{-1})	4570			
Vitesse d'injection (m.s^{-1})		-17,4			
				Acide Hexadecanoïque	

VI.2.2.2. Résultats

Du fait de la difficulté de représenter numériquement la complexité chimique de l'huile de pyrolyse, deux calculs différents ont été réalisés, à savoir avec prise en compte ou non des phénomènes d'évaporation.

La Figure 83 compare la distribution du diamètre de gouttes entre 5 et 16 mm de la sortie de torche, obtenue numériquement pour l'eau, l'huile de pyrolyse « inerte » (c.-à-d. sans évaporation) et avec évaporation. Aucun retraitement des données n'a été réalisé : les gouttes de diamètre inférieur à $25\mu\text{m}$ sont par conséquent considérées.

Globalement, la distribution de gouttes présente une allure similaire pour l'eau et l'huile avec prise en compte de l'évaporation. Dans le cas de l'huile de pyrolyse, le diamètre moyen de Sauter des gouttes formées est de $190\mu\text{m}$ au lieu de $113\mu\text{m}$ dans le cas de l'eau. Cet écart peut être expliqué du fait des différences de propriétés physico-chimiques des deux produits. En effet, la tension de surface et la viscosité de l'huile ont deux effets contradictoires : la diminution de la première de 74 à 38 mN.m^{-1} est favorable à la fragmentation tandis que l'augmentation de l'autre, de 1 à 25 mPa.s , s'oppose à la fragmentation et joue le rôle de retardateur. A priori l'effet des forces visqueuses est prédominant dans le cas des gouttes d'huile, dans les dix premiers millimètres après l'injection : aussi leur diamètre moyen est il 20% plus élevé que celui des gouttes d'eau. Ce constat est en accord avec les recommandations de *Brodkey* [43] de tenir compte de cet effet pour des nombres d'Ohnesorge supérieurs à 0,1. Dans cette étude, le nombre d'Ohnesorge est compris entre 0,1 et 0,4 (cf. ANNEXE III, p. 277).

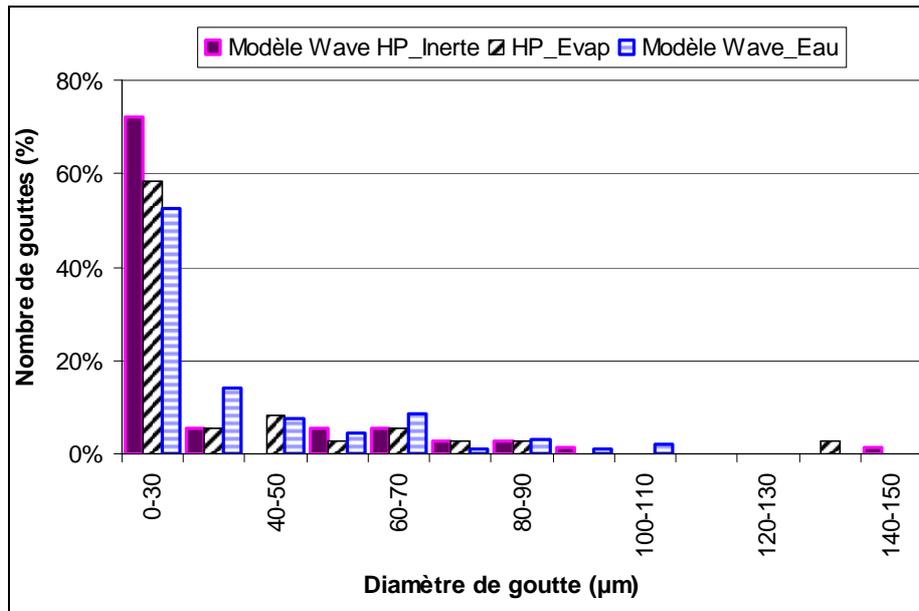


Figure 83 : Distribution du diamètre non corrigé de gouttes d’huile et d’eau entre 5 et 16mm de la sortie de torche

Enfin en ce qui concerne les phénomènes d’évaporation, il semble que ce sont principalement les petites gouttes ($d_p < 60 \mu\text{m}$) qui sont affectées par ce phénomène sur la première dizaine de millimètres après l’injection. Ces gouttes représentent en effet plus de 70% des gouttes évaporées. Ce résultat est conforme aux calculs de temps caractéristiques présentés au Chapitre III, à savoir que pour des gouttes de $250\mu\text{m}$, les phénomènes hydrodynamiques de fragmentation primaire et secondaire sont tellement rapides comparés aux transferts de matière et de chaleur que l’effet de ces derniers sur la goutte peut être négligé. En revanche pour des gouttes de diamètre inférieur à $50\mu\text{m}$, les phénomènes d’évaporation ne sont plus négligeables, voir même les processus de transfert de chaleur et/ou de matière régissent la taille des gouttes (cf. Figure 27) du fait de l’augmentation de la surface spécifique des gouttes.

VI.2.3. Synthèse

Les résultats présentés dans cette partie ont permis de valider un modèle de fragmentation secondaire d’un jet d’eau liquide par un écoulement plasma transverse. Deux modèles de fragmentation ont été testés : le modèle TAB et le modèle Wave. Seul ce dernier modèle permet d’obtenir des données numériques en accord avec les résultats expérimentaux pour des constantes B_0 et B_1 (cf. page 94) égales respectivement à 0,61 et 1,73. Bien que ce modèle ait été développé pour des conditions hydrodynamiques et thermiques différentes de celles

rencontrées au sein d'un plasma thermique, il permet d'obtenir un écart relatif inférieur à 10% par rapport au diamètre moyen de Sauter déterminé expérimentalement, dans les 16 premiers millimètres après l'injection, zone où la fragmentation a lieu principalement. Dans la gamme de Weber considérée dans cette étude, les mécanismes impliqués dans la fragmentation en milieu plasma semblent peu différer peu de ceux rencontrés pour des écoulements froids et cela conformément aux observations expérimentales. La fragmentation est donc régie principalement par les nombres adimensionnels classiquement utilisés à savoir les nombres de Weber gazeux et liquide, d'Ohnesorge et le rapport des quantités de mouvement. Cette similitude est liée principalement à la rapidité des mécanismes de fragmentation rencontrés dans cette étude. En effet, ils sont caractérisés par des temps de l'ordre de la centaine de microsecondes, temps pour lesquels l'influence des transferts de chaleur et de matière sur la taille des gouttes est négligeable (pour $dp > 60 \mu\text{m}$). Sur la base de ces résultats le modèle a été extrapolé à des gouttes d'huile, pour lesquelles les forces visqueuses semblent ralentir le phénomène de fragmentation. Cependant, des essais supplémentaires devraient être envisagés pour confirmer ces tendances et valider les modèles au-delà des 20 premiers millimètres après la sortie de torche.

VI.3. Modélisation de la cinétique de vaporéformage de CH_4 dans un plasma thermique

VI.3.1. Mise en place du calcul

De façon similaire à la nomenclature utilisée dans le Chapitre V, les essais seront désignés sous la forme « *Essai « Réactif_* $h_{\text{plasma_E ou N}}$ *»* ». L'indice E ou N indique respectivement un essai expérimental et un calcul numérique.

Le modèle numérique a été validé sur les résultats des essais CH_4_{133} et CH_4_{266} (cf. Tableau 37) dont les résultats expérimentaux sont détaillés au chapitre V.2.1. La géométrie et les conditions aux limites associées à ces essais sont présentées en ANNEXE IV (cf. p285). Les conditions d'entrée du modèle sont identiques aux conditions opératoires des essais. Pour plus de précision concernant les hypothèses et les modèles utilisés dans ce calcul, le lecteur pourra se référer au Chapitre III.2.

Pour modéliser l'écoulement plasma, le modèle numérique PV a été mis en œuvre (cf. §II.2.3.1). Une géométrie conique-cylindrique a été utilisée systématiquement utilisée pour

modéliser la zone où se produit la conversion énergie électrique-énergie thermique dans la torche plasma.

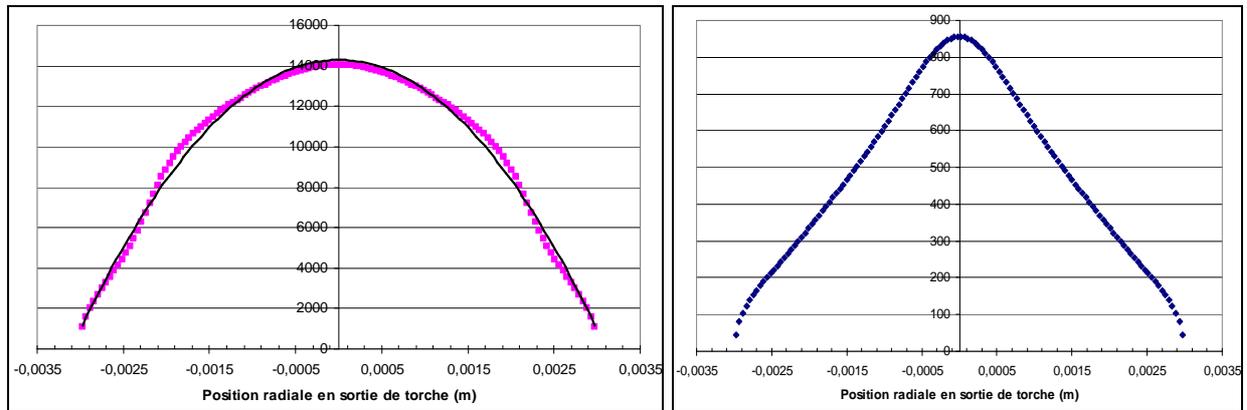


Figure 84 : Profils radiaux de température (courbe rose) et de vitesse (courbe bleue) en sortie de torche pour un plasma d'argon pur 20Nl.min⁻¹ (Essai CH₄_266_E)

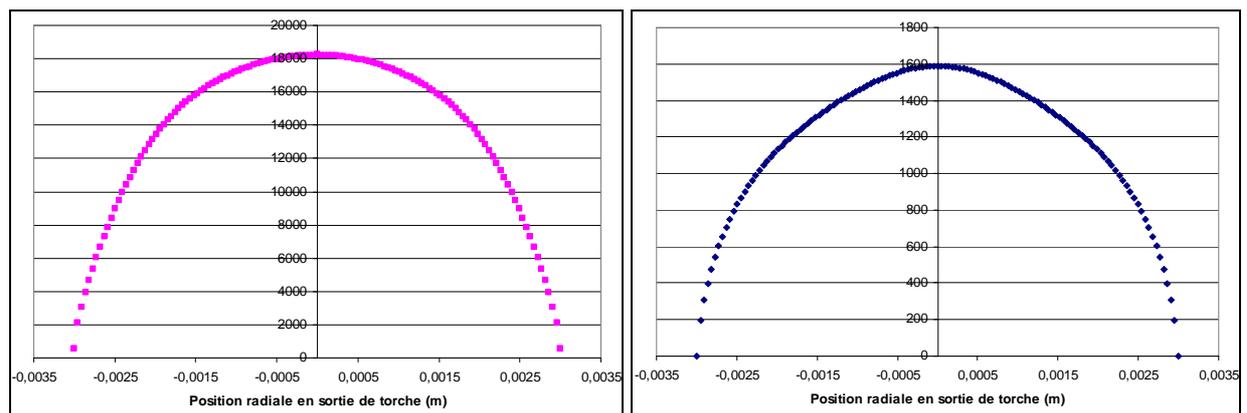


Figure 85 : Profils radiaux de température (courbe rose) et de vitesse (courbe bleue) en sortie de torche pour un plasma d'hélium pur 40Nl.min⁻¹ (Essai numérique CH₄_294_N)

Quatre écoulements plasma ont été modélisés dans ce travail, à savoir (i) les écoulements correspondants aux essais expérimentaux CH₄_133 et CH₄_266 (cf. Tableau 37) afin de valider le modèle numérique et (ii) deux autres écoulements plasmas sélectionnés afin d'extrapoler les résultats et confirmer les tendances obtenues expérimentalement en terme de l'enthalpie spécifique du plasma. Les données expérimentales pour ces deux derniers écoulements sont issues d'études antérieures réalisées par Europlasma [44]. Les profils obtenus dans des conditions numériques identiques à celles de l'essai CH₄_266 (cf. Tableau 47) et pour un écoulement d'Hélium sont présentés respectivement sur la Figure 84 et la Figure 85.

Pour les écoulements plasma d'argon pur, la forme des profils radiaux est systématiquement de type parabolique pour la température ($n_T = 2$) et quasi-linéaire pour la vitesse ($n_v \approx 1$). Seule la valeur de la vitesse sur l'axe est modifiée pour les différentes conditions opératoires considérées. La température maximale en sortie de torche est d'environ 14000K. La forme des profils de vitesse et de température obtenus pour l'écoulement en hélium pur est modifiée ($n_v = 3,4$ et $n_T = 3$). Les grandeurs caractéristiques des écoulements plasma modélisés sont rassemblées dans le Tableau 47.

Tableau 47 : Conditions opératoires utilisées dans les calculs et exposants des profils de vitesse et de température des écoulements plasma utilisés pour la validation et l'extrapolation des résultats du modèle numérique

Type d'essai	Gaz	Q (NL.min ⁻¹)	P _{TOT} (W)	η (%)	h _{plasma} (J.mol ⁻¹)	v _{max} (m.s ⁻¹)	T _{max} (K)	n _v	n _T
Expérimental	Ar	40	8500	48	1,33.10 ⁵	1110	13900	1,1	2
		20	10440	38	2,66.10 ⁵	843	14110	1,2	2,1
		60	6300	62	0,33.10 ⁵	1245	14040	1,1	2
Numérique	He	40	17800	49	2,94.10 ⁵	1590	18000	3,4	3

Les propriétés du méthane, de la vapeur d'eau, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène ont été considérées variables avec la température sur la gamme 150 - 2000°C. La réaction de vaporéformage a été modélisée uniquement dans le sens direct, conformément à la cinétique globale réactionnelle proposée par *Jones & Lindstedt* [236]. Un facteur de correction a également été considéré conformément aux travaux de *Corella et al* [232]. Ce facteur a été déterminé pour la modélisation de la pyro-gazéification de biomasse. Aucune réaction de gaz à l'eau (cf. Equation I-2) n'a été considérée, les résultats expérimentaux ayant prouvé la quasi absence de dioxyde de carbone (cf. page 188).

VI.3.2. Résultats du modèle numérique

VI.3.2.1. Validation du modèle numérique

Le modèle numérique a été validé sur deux grandeurs, à savoir : la température dans le réacteur plasma mesurée au moyen de thermocouples placé à différentes localisations, et la quantité de monoxyde de carbone issue de la réaction de vaporéformage : $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$. Ces deux points sont présentés par la suite pour les essais CH₄_133_E et CH₄_266_E afin de valider le modèle numérique de vaporéformage de méthane en milieu plasma.

- **Température**

Les calculs numériques mettent en évidence le fait que la grande quantité de gaz froids réactifs introduite à une température d'environ 150 °C dans le réacteur de gazéification conduit à une chute importante de la température au sein de l'écoulement plasma. Cet effet est illustré sur la Figure 86 dans le cas de l'écoulement d'argon de l'essai CH₄_266_E.

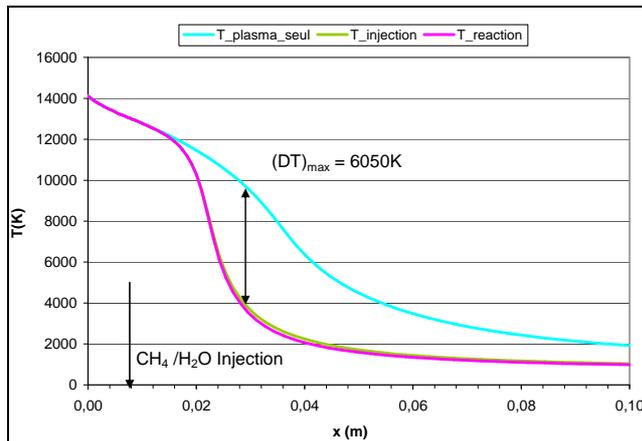


Figure 86 : Evolution de la température de l'écoulement plasma le long de l'axe de la torche

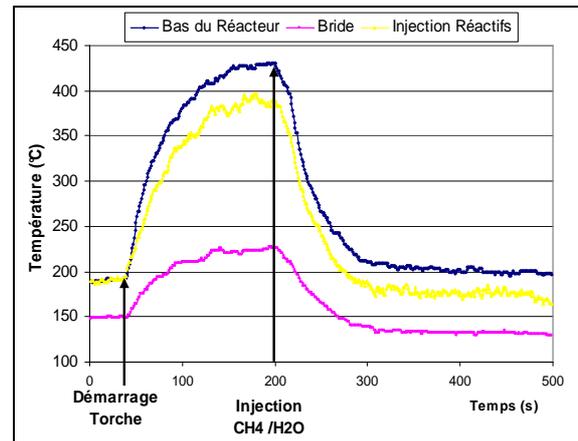


Figure 87 : Evolution de la température dans le réacteur lors de l'essai CH₄_266_E

Dans ce cas, la diminution de température de l'écoulement est d'environ 6000K au niveau de l'axe de la torche. L'étape de chauffage des gaz froids représente environ 96% de la chute de température tandis que l'énergie nécessaire pour la réaction à proprement parler ne représente que 4%.

Tableau 48: Comparaison des variations de température expérimentales et numériques entre la phase « écoulement plasma seul » et la phase « écoulement plasma + injection de réactifs » pour l'essai CH₄_266_E

Thermocouple	$\Delta T_{\text{mesure}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	$\Delta T_{\text{Numérique}} \text{ (}^\circ\text{C)}$	Ecart Relatif (%)
T ₀	200	163	18,5
T ₁	95	88	7,4
T ₂	180	194	7,8

Cette chute de température a également été observée expérimentalement dans l'ensemble du réacteur de gazéification. En effet, trois thermocouples, placés au sein du réacteur ont permis de mesurer la température en continu lors des différentes étapes de l'essai (cf. Figure 87). Leur

position est précisée au Chapitre IV (cf. Figure 35 et Figure 36). Les mesures expérimentales sont comparées aux prédictions du modèle numérique dans le Tableau 48. L'écart relatif est inférieur à 8% pour les thermocouples (T_1) et (T_2). L'écart est plus important pour le thermocouple (T_0) du fait des forts gradients de température dans cette zone de mesure. En effet, la position du thermocouple n'a pas été mesurée avec suffisamment de précision pour que cette donnée soit exploitable pour la validation du modèle, un écart de 1 mm sur la position radiale pouvant générer des écarts de plus de 100°C.

Le faible écart observé entre les températures mesurées expérimentalement et calculées constitue une première étape dans la validation du modèle, traduisant une bonne représentation de la thermique de l'écoulement par le modèle numérique. Par la suite, les données relatives à la conversion du méthane en monoxyde de carbone sont comparées, en terme de débit de monoxyde de carbone formé, afin d'asseoir la validation du modèle en terme de cinétique réactionnelle.

- **Débit de monoxyde de carbone**

Ne disposant pas de moyens de mesure localisés le long du réacteur, le modèle a été validé de façon globale en considérant le débit de monoxyde de carbone mesuré en sortie de réacteur et produit par la réaction de vaporéformage (cf. p. 232). Les résultats sont présentés dans le Tableau 49.

Tableau 49 : Comparaison des débits volumiques de monoxyde de carbone obtenus à l'issu des essais de vaporéformage et des calculs numériques

Conditions	Q_{Ar} (NL.min ⁻¹)	Q_{CO} (NL.min ⁻¹)		
		Exp.	Num.	Ecart Relatif
Essai CH ₄ _133_E	39,4	1,10	1,03	6,7%
Essai CH ₄ _266_E	19,6	1,84	1,71	7,2%

L'écart relatif entre le débit de monoxyde de carbone en sortie de réacteur calculé et mesuré est inférieur à 8% dans les deux cas. On peut noter que le modèle numérique sous-estime toujours la quantité de CO produite. Cependant aux vues des incertitudes liées à la mesure du débit de CO ($\approx 6 - 6,5\%$), on peut considérer qu'une bonne correspondance est obtenue entre les calculs et les résultats expérimentaux et ceci malgré le formalisme simplifié de la cinétique réactionnelle utilisée.

VI.3.2.1. Extrapolation et discussion des résultats

La mise en œuvre et la validation d'un modèle cinétique en milieu plasma permet d'extrapoler les résultats et de préciser les mécanismes régissant le processus global de transformation thermochimique. Les résultats ont été extrapolés pour deux conditions opératoires supplémentaires : la première (Essai CH₄_33_N), caractérisée par un plasma d'argon de plus faible enthalpie spécifique que les essais « CH₄_133_E » et « CH₄_266_E » et la deuxième (Essai CH₄_294_N), caractérisée par un plasma d'hélium d'enthalpie plus élevée (cf. Tableau 47).

La confrontation de ces résultats numériques permet de préciser l'influence de l'enthalpie spécifique du plasma sur la conversion, influence mise en évidence au Chapitre V. L'évolution du débit de monoxyde de carbone ainsi que de la vitesse de réaction de vaporéformage, calculées le long de l'axe de la torche sont présentées respectivement sur la Figure 88 et la Figure 89 pour les quatre essais numériques présentés dans le Tableau 47.

Pour une même réaction donnée, ces résultats confirment effectivement qu'une augmentation de l'enthalpie spécifique du plasma conduit à une augmentation du taux de conversion. Ainsi le plasma d'hélium fortement enthalpique permet d'atteindre le taux de conversion en monoxyde de carbone le plus élevé (environ 30%). Plus précisément, ces résultats confirment que :

- Pour un même gaz plasmagène, le taux de conversion en CO évolue linéairement en fonction du rapport enthalpique $h_{\text{plasma}}/h_{\text{réaction}}$. Ce résultat est illustré sur la Figure 90 et vient confirmer, pour l'injection gazeuse, la tendance linéaire mise en évidence au Chapitre V. Le point numérique associé au calcul « Essai CH₄_33_N » (cf. Tableau 47) permet en effet de préciser ce résultat pour un faible rapport enthalpique égal à 0,1.
- La nature du gaz plasmagène a une influence sur le taux de conversion en CO. Ainsi pour l'hélium avec un même rapport enthalpique, le taux de conversion est plus élevé qu'avec de l'argon pur. La loi cinétique étant identique pour chaque calcul et les espèces chargées n'étant pas considérées dans le modèle numérique, ce ne sont donc pas les mécanismes réactionnels qui sont la cause de ces différences.

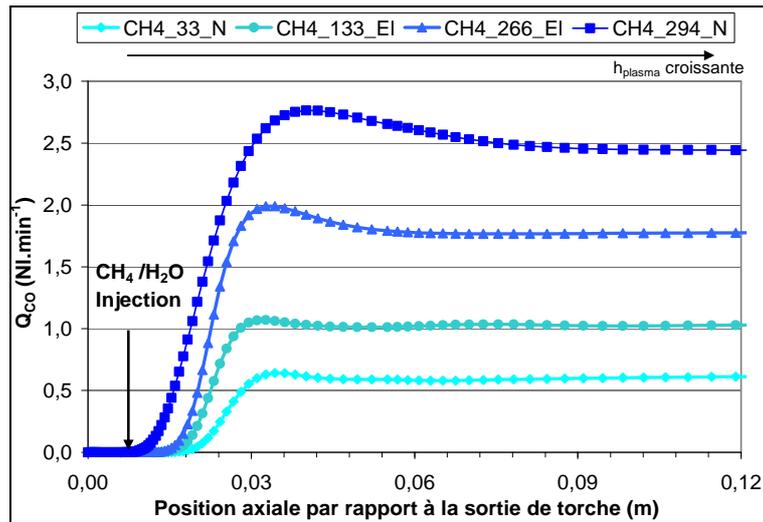


Figure 88 : Evolution numérique du débit volumique de CO produit par la réaction de vaporéformage le long de l'axe de la torche pour différentes conditions opératoires de la torche plasma

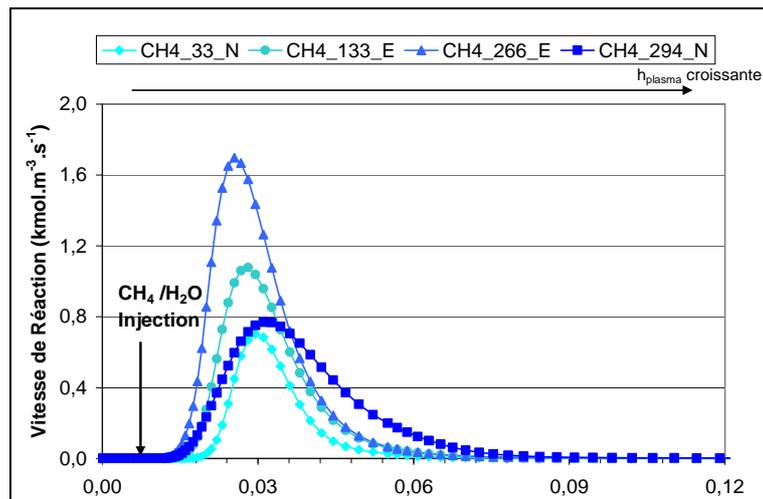


Figure 89 : Evolution numérique de la vitesse de la réaction de vaporéformage le long de l'axe de la torche pour différentes conditions opératoires de la torche plasma

Cette tendance est à relier au volume réactionnel plasma et par conséquent au temps de séjour des réactifs dans les zones chaudes, grandeurs qui dépendent des gaz plasmagènes considérés. D'après les Figure 88 et Figure 89, pour un écoulement plasma d'argon, la réaction a lieu principalement dans les cinq premiers centimètres après l'injection. La vitesse de réaction maximale est comprise entre 0,7 et 2,1 $\text{kmol. m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ selon l'écoulement considéré (cf. Tableau

50) et présente systématiquement la même forme de Gaussienne, centrée environ 20 cm après l'injection des gaz réactifs.

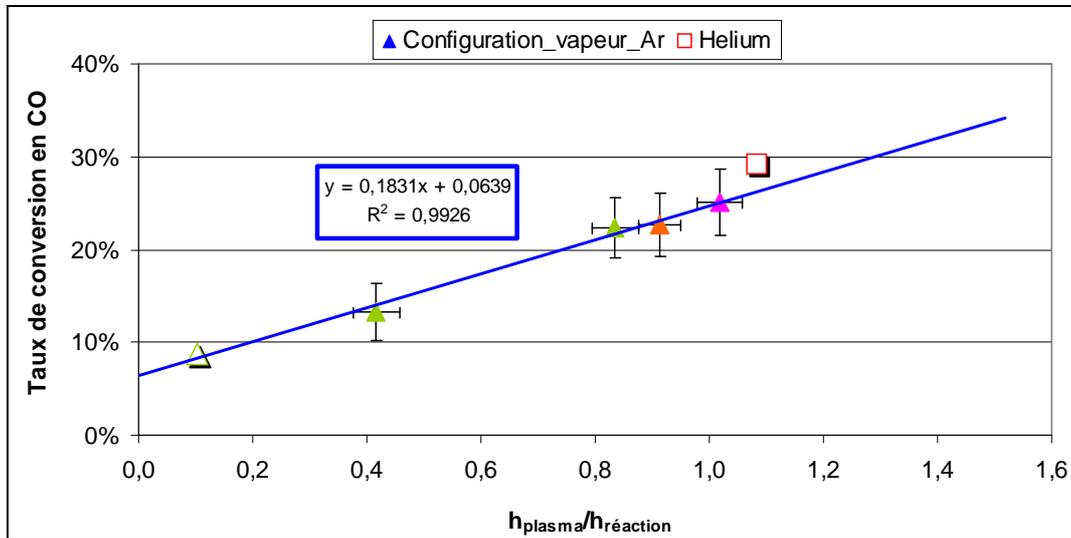


Figure 90 : Variation du taux de conversion en CO avec le rapport enthalpique $h_{\text{plasma}}/h_{\text{réaction}}$ à partir des résultats expérimentaux (forme pleine) et numériques (formes vides).

Vert = CH₄ / Orange = Ethanol / Rose = Acide Acétique

Dans le cas de l'écoulement d'hélium, la vitesse de réaction présente une forme différente de type « Gaussienne étalée ». De plus, elle est moins élevée localement, la vitesse maximale de réaction étant inférieure à $1,3 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. En revanche, la réaction a lieu dans un volume réactionnel plus grand comme l'a montré son estimation à partir des calculs numériques comme expliqué dans la suite. En effet, celui-ci a été déterminé sur la base des calculs numériques. D'après la Figure 25, la réaction de vaporéformage peut être considérée comme totale à partir d'une température supérieure à 1000°C et le volume réactionnel a été déterminé numériquement en considérant les zones du plasma où les réactifs pénètrent et où la température est supérieure à 1000°C . Les résultats sont présentés dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Volumes réactionnels V_{plasma} associés aux écoulements plasma étudiés

	Essais		
	CH ₄ _133_E	CH ₄ _266_E	CH ₄ _294_E
V_{plasma} (mL pour $T > 1000^\circ\text{C}$)	1,5	1,9	6,0
Vitesse de réaction maximale ($\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$)	1,2	2,1	1,3

Ainsi, l'utilisation d'un plasma d'hélium pur conduit à un volume réactionnel accru comparé aux écoulements d'argon. En effet, celui-ci est d'environ 6 mL à comparer à un volume maximal de 2 mL pour les écoulements d'argon. Il peut donc être déduit que, pour un même rapport enthalpique $h_{\text{plasma}}/h_{\text{réaction}}$, les différences observées en termes de conversion entre l'argon et l'hélium sont liées aux propriétés de l'écoulement. Ainsi un écoulement plasma caractérisé par une viscosité et une conductivité thermique élevées, tel qu'un écoulement d'Hélium (cf. respectivement Figure 12 et Figure 13) serait propice à la formation d'un volume réactionnel important et donc globalement à une meilleure conversion des réactifs.

Dans cette partie, un modèle numérique de vaporéformage de méthane en milieu plasma a été proposé, validé et extrapolé à des conditions plasma non étudiées expérimentalement. D'une part, le mécanisme réactionnel considéré dans ce modèle, à savoir une réaction globale en une étape dont la cinétique est définie par une loi de type Arrhenius, permet de rendre compte de façon satisfaisante des résultats observés expérimentalement. D'autre part, les résultats numériques ont permis de confirmer, lors des essais d'injection de matière sous forme gazeuse, l'influence du rapport enthalpique $h_{\text{plasma}}/h_{\text{réaction}}$ et de la nature des gaz plasmagènes sur la conversion du méthane en monoxyde de carbone. Les calculs numériques ont permis de relier l'influence de ces deux grandeurs au volume réactionnel disponible pour la réaction et donc au temps de séjour des réactifs dans les zones d'intérêt. Ainsi un rapport enthalpique élevé et un gaz plasmagène favorisant un volume réactionnel important par sa conductivité thermique et sa viscosité élevées sont autant d'éléments favorables à la conversion du réactif considéré en monoxyde de carbone. Enfin, quels que soient les écoulements plasmas considérés, 13 à 30% du méthane introduit est converti dans un volume réactionnel extrêmement faible, inférieur à la dizaine de mL.

VI.4. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons présenté les résultats numériques concernant deux étapes essentielles lors de la transformation thermochimique de la bio-huile en milieu plasma thermique, à savoir :

- La modélisation de l'interaction plasma – gouttes qui a consisté plus particulièrement à proposer un modèle numérique permettant de rendre compte de la fragmentation secondaire de gouttes de bio-huile immergées dans un écoulement plasma transverse. Il ressort de ce

travail que le modèle TAB n'est pas approprié pour décrire le phénomène de fragmentation pour les conditions de cette étude. En revanche, le modèle Wave, valable pour des nombres de Weber gazeux supérieurs à 100 permet d'obtenir des résultats numériques en bon accord avec les mesures expérimentales. Ces résultats validés dans la première dizaine de millimètre après l'injection liquide pourront être précisés en réalisant des mesures expérimentales supplémentaires plus fines et en proposant un modèle 3D tenant compte de l'interaction phase dispersée – écoulement plasma. Cependant, les études expérimentales et numériques montrent que la fragmentation est un phénomène très rapide, caractérisé par un temps d'environ 100 μ s. Par conséquent, les gouttes sont fragmentées majoritairement dans la première dizaine de millimètres et la fragmentation est beaucoup plus rapide que le phénomène d'évaporation pour les gouttes de diamètre supérieur à 50 μ m. Ces résultats confirment les conclusions issues du calcul des temps caractéristiques présentés au Chapitre III.

Enfin, la complexité chimique de la bio-huile a été prise en compte en s'appuyant sur les résultats des essais visant à définir une bio-huile modèle (cf. §V.1.2). Le phénomène de fragmentation ayant été validé sur un composé monoconstituant (l'eau), des essais complémentaires devraient être envisagés afin de valider la représentation multi-espèces de l'huile ainsi que le modèle d'évaporation associé.

- La modélisation d'une cinétique réactionnelle en milieu plasma et plus précisément celle du vaporéformage du méthane en milieu plasma. Le modèle a été validé sur les mesures expérimentales présentées au Chapitre V en considérant un mécanisme réactionnel global en une étape. Une telle validation permet d'asseoir la démarche initiée dans cette étude à savoir, de représenter la chimie complexe régissant la transformation de réactifs organiques en milieu plasma thermique, pour des plasmas quasi-inertes chimiquement, par des lois globales simples. Les écarts entre résultats numériques et expérimentaux inférieurs à 8% sont en effet satisfaisants d'un point de vue procédé. Sur la base de ce modèle, l'influence du rapport enthalpique $h_{\text{plasma}}/h_{\text{réaction}}$ et de la nature des gaz plasmagènes, mise en évidence au Chapitre V a été confirmée et précisée. En effet, ces deux paramètres ont été reliés directement au volume réactionnel disponible pour la réaction. Enfin, l'ensemble de ces résultats a permis de montrer que les vitesses de réaction au sein de l'écoulement plasma sont très élevées, atteignant des valeurs jusqu'à 2 kmol de méthane convertis par mètre cube (de volume plasma) et par seconde.

Au-delà des résultats obtenus dans le cadre de ce premier travail de modélisation, des études supplémentaires devraient être envisagées afin de poursuivre l'étude concernant la modélisation de la cinétique de conversion du jet de bio-huile liquide au sein du plasma. En se basant sur les essais ayant permis la définition d'une huile de pyrolyse modèle, des premiers résultats rendant compte des mécanismes de fragmentation, des transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de matière et tenant compte du caractère multi-composé de l'huile ont été obtenus. Par la suite, ces résultats pourraient être validés et un modèle cinétique simplifié en une réaction globale pourrait être développé.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de cette étude, la transformation thermochimique de biomasse par pyro-gazéification a été étudiée selon un procédé allothermique innovant, reposant sur l'utilisation d'une torche plasma pour produire le milieu réactif. En effet, l'outil plasma a été identifié comme une solution potentielle et attrayante pour lever les verrous limitant le développement de cette filière et plus particulièrement les verrous relatifs à la faiblesse des rendements matière et à la qualité du gaz de synthèse produit (c.-à-d. un gaz enrichi en CO/H₂ avec de faibles teneurs en goudrons, < 0.1 mg.Nm⁻³). Les travaux de recherche réalisés au cours de cette étude avaient deux objectifs principaux, à savoir : (i) l'évaluation de l'effet thermique du plasma sur l'efficacité de la pyro-gazéification de bio-huile et (ii) le développement d'un modèle numérique du procédé expérimental étudié en vue d'une extrapolation des résultats à une échelle pilote. Pour atteindre ces deux objectifs, une approche couplant expérimentation et modélisation a été mise en œuvre.

Etude bibliographique et Méthodologie

L'étude bibliographique a montré que l'injection d'un jet de liquide réactif et sa conversion au sein d'un écoulement plasma fait intervenir un grand nombre de phénomènes de natures différentes (hydrodynamiques, thermiques, massiques, chimiques) rendant, par conséquent, un tel procédé délicat à étudier expérimentalement et numériquement. Plus précisément, l'étude bibliographique a permis d'identifier deux points durs pour le développement d'un modèle numérique de type CFD, à savoir le manque d'information concernant (i) les modèles de fragmentation d'un jet de liquide par un écoulement plasma transverse et (ii) les cinétiques réactionnelles de pyro-gazéification de bio-huile, en particulier en milieu plasma thermique. De plus, d'un point de vue expérimental, cette étude a mis en évidence a priori la difficulté de proposer une approche paramétrique sur un tel procédé de par les caractéristiques spécifiques des plasmas thermiques (importants gradients de vitesse et de température, interdépendance des paramètres...). Au vu de ces éléments, une méthodologie visant à découpler et caractériser les principaux phénomènes régissant le processus de transformation en milieu plasma a été mise en place. Ainsi deux étapes distinctes ont été définies. *D'une part*, des

travaux ont été conduits afin de proposer un modèle numérique validé rendant compte des interactions plasma – liquide, et plus particulièrement des phénomènes de fragmentation. Le manque d'informations dans la littérature nous a conduit à définir un programme d'essais spécifique à l'étude de ces phénomènes afin d'apporter les éléments d'entrée et de validation manquants pour le modèle. Du fait de la forte luminosité de l'écoulement plasma, un système optique, utilisant un laser YAG de forte puissance, et reposant sur le principe de l'ombroscopie a été utilisé. *D'autre part*, des travaux ont également été conduits afin d'étudier plus spécifiquement les phénomènes chimiques impliqués lors de la conversion de bio-huile dans le plasma. Face au manque de données sur les cinétiques de pyro-gazéification à haute température et à la complexité des bio-huiles, le choix a été fait de définir une huile de pyrolyse modèle de telle sorte qu'elle puisse rendre compte de certains critères identifiés comme pertinents dans un tel procédé (diversité de la composition chimique, caractère « réfractaire » et majoritaire de certains composés, enthalpie de pyro-gazéification, propriétés physico-chimiques clés...). De plus, le pilote utilisé pour répondre aux attendus de cette étude est un réacteur à parois refroidies afin d'étudier exclusivement l'effet du plasma sur la transformation thermochimique de la biomasse. Pour les mêmes raisons, des gaz plasmagènes inertes constitués de mélange Argon-hélium ont été considérés. Sur la base des études bibliographiques concernant le domaine de la projection thermique, l'huile a été injectée mécaniquement sous la forme d'un jet plein, perpendiculairement à l'écoulement plasma. Des moyens de mesures et d'analyses adaptés aux besoins de cette étude ont été mis en place afin de caractériser l'ensemble des produits issus de la transformation thermochimique des composés organiques étudiés.

Interactions plasma – liquide

Les essais d'ombroscopie, destinés à la caractérisation des interactions plasma – jet de liquide, ont permis d'identifier et d'analyser les mécanismes régissant la fragmentation d'un jet d'eau liquide par un jet de plasma transverse. Dans les conditions hydrodynamiques de cette étude qui peuvent être caractérisées par quatre nombres adimensionnels principaux (We_g , We_l , M et Oh), les mécanismes de fragmentation en milieu plasma présentent de fortes similitudes avec ceux rencontrés dans le cas d'écoulement de gaz froid transverse. Ainsi la fragmentation primaire est assimilée à un mécanisme de type peigne, rapportées dans la littérature, pour lequel le jet se fragmente par développement d'arcades de structure régulière à la surface du

jet. La fragmentation secondaire, plus difficile à caractériser, semble régie par un mécanisme de type arrachement, où la goutte est fragmentée par l'arrachement continu de liquide au niveau de sa périphérie.

Sur la base de ces mesures expérimentales, un modèle numérique, ne considérant que le phénomène de fragmentation secondaire, a été validé. Le modèle Wave, développé initialement pour des écoulements de gaz froids, permet de calculer de façon satisfaisante la distribution des diamètres des gouttes obtenue dans les premiers millimètres après l'injection. Les mesures expérimentales et les valeurs numériques montrent que le processus global de fragmentation est extrêmement rapide ($t_{\text{fragmentation}} \approx 100\mu\text{s}$) comparé aux autres phénomènes intervenant dans le procédé. L'extrapolation des résultats numériques à des gouttes de bio-huile, produit d'intérêt dans cette étude, semble indiquer que les forces visqueuses, négligeables pour un jet d'eau, retardent les phénomènes de fragmentation sur les dix premiers millimètres après l'injection, conduisant à un diamètre moyen de gouttes plus élevé. Des études supplémentaires pourraient être envisagées afin de préciser cet aspect, néfaste pour un procédé industriel car il tend à diminuer l'efficacité de la réaction.

Huile de pyrolyse modèle

La composition de l'huile de pyrolyse BTG, étudiée dans cette étude, a été déterminée de façon qualitative par la mise en œuvre d'un protocole d'extraction de fractions chimiques de l'huile de pyrolyse, en utilisant des solvants organiques. Par la suite, la mise en œuvre d'analyses thermogravimétriques, chimiques, calorimétriques et physico-chimiques a conduit à la définition quantitative d'une huile de pyrolyse modèle constituée au total de 9 molécules identifiées, à savoir : l'eau (25% pds), l'acide acétique (25%), l'eugénol (25%), le levoglucosan (15.6%), la lignine (1.0%), le 2-methoxy, 4-methyl, phénol (1.1%), le phénol (3.1%), l'acide hexadecanoïque (4.3%) et le naphtalène (0.02%).

Cinétique de conversion de composés organiques en milieu plasma

Tous les essais de pyro-gazéification réalisés avec l'huile de pyrolyse, le méthane ou encore l'acide acétique ont conduit à la production d'un gaz de synthèse enrichi en monoxyde de carbone et en hydrogène à plus de 95% en volume. L'utilisation d'une torche plasma permet d'obtenir un gaz de synthèse à fort pouvoir calorifique, celui-ci étant compris entre 12,5 et 23,6 MJ.kg⁻¹, dans la mesure où la dilution induite par le gaz plasmagène lui-même est exclue.

En vu de la réalisation industrielle d'un tel procédé, l'utilisation de gaz plasma non diluant est indispensable. Pour des procédés autothermiques à faible température (800°C), de telles valeurs de PCI ne sont atteintes (17 MJ.kg⁻¹) qu'en présence de catalyseurs [253]. De plus, les mesures d'impuretés organiques réalisées lors de la pyro-gazéification d'huile de pyrolyse ont conduit à des teneurs inférieures a priori au g.Nm⁻³. La méthodologie d'étude, expérimentale et numérique a permis de mettre en évidence l'influence de trois paramètres majoritaires dans l'efficacité de la transformation, à savoir :

- Le rapport enthalpique, grandeur définie comme le ratio de l'enthalpie spécifique plasma et l'enthalpie réactionnelle du produit considéré. Cette grandeur présente l'avantage de pouvoir comparer des essais mettant en jeu des composés différents. Quelque soit le réactif considéré, le taux de conversion en CO, dans la gamme des conditions opératoires de cette étude, est une fonction linéaire de ce ratio, indiquant par conséquent que les cinétiques réactionnelles ne sont pas limitantes dans le procédé,
- La nature des gaz plasmagènes. En effet, les résultats ont montré que l'ajout d'hélium, tout en conservant le même rapport enthalpique, favorise la conversion en CO, du fait de sa viscosité et de son enthalpie spécifique élevées qui favorisent la formation d'une zone réactionnelle plus importante.
- La configuration de l'injection, l'injection d'un liquide conduisant à des taux de conversion plus élevé que ceux obtenus avec un réactif sous forme gazeuse car, avec le mode d'injection utilisé, les réactifs liquides atteignent des zones d'écoulement plus chaudes.

Enfin, les calculs numériques validés sur les essais expérimentaux de vaporéformage de méthane ont permis de valider la démarche selon laquelle la cinétique de pyro-gazéification en milieu plasma peut être représentée par une loi d'Arrhenius globale, ne nécessitant pas la mise en œuvre de mécanismes complexes incompatibles avec le développement de modèles CFD.

Cette étude a permis une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans la pyro-gazéification d'huile de pyrolyse par un plasma thermique. L'ensemble des résultats obtenus montrent que l'approche initiale, basée sur le calcul des temps caractéristiques des phénomènes clés du procédés permet bien d'appréhender les enjeux du problème et cela

malgré la complexité du système étudié. Couplée à une double approche expérimentale et numérique, cette méthodologie a permis de dégager les paramètres influents dans la transformation thermo-chimique de bio-huile en milieu plasma et de proposer une première structure de modèle numérique en vue d'une extrapolation des résultats à une échelle semi-industrielle.

Conclusions sur l'intérêt technico-économique de la filière allothermique

Au-delà de l'aspect purement scientifique de cette étude, les résultats obtenus confirment l'intérêt potentiel de la filière allothermique de pyro-gazéification de biomasse. En effet, malgré des conditions opératoires non optimales d'un point de vue procédé (réacteur refroidi, design de réacteur non optimal), les taux de conversion obtenus atteignent presque 50% et cela dans un volume réactionnel plasma restreint de l'ordre du millilitre.

D'un point de vue énergétique, les résultats acquis sur le réacteur Biomap ne permettent pas d'évaluer directement un rendement énergétique. En revanche, un bilan global sur le procédé envisagé et une extrapolation des données de la torche de 25 kW, sur la base des courbes « taux de conversion en fonction du ratio enthalpique » (cf. Figure 90), à une torche industrielle envisagée de 20 MWe ont été réalisés. Les résultats indiquent que le rendement énergétique peut atteindre jusqu'à 88% dans la mesure où la faisabilité technique d'une torche de forte puissance (20MWe unitaire) ayant un rendement de 90% et fonctionnant avec des débits de gaz plasmagène d'environ $2000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ serait démontrée. Ces résultats sont prometteurs étant donné que l'ensemble des données acquises dans cette étude ont été obtenues dans la configuration d'un réacteur refroidi, fortement défavorable au rendement énergétique du procédé. Cependant il est également important de noter la nécessité de réaliser des études à une échelle intermédiaire (\approx centaine de kW) étant donné (i) le facteur d'échelle considéré pour extrapoler les résultats (≈ 1000) et les différences liées au fonctionnement des torches à cathode chaude comme celle utilisée sur Biomap et celui des torche de forte puissance à cathode froide.

Les cinétiques ne semblant pas être l'étape limitante dans le procédé, un effort particulier devrait être porté par la suite sur (i) **la conception d'un réacteur optimisé refactorisé** (pseudo-adiabatique) permettant d'atteindre un temps de séjour dans les zones plasma suffisamment élevé pour que les transferts de chaleur et/ou de matière ne soient pas limitants

et permettant de minimiser les pertes d'énergie vers l'extérieur, (ii) **le choix de gaz plasmagènes** permettant d'obtenir des enthalpies suffisamment élevées afin d'atteindre un taux de conversion en syngas élevé (estimées entre 750 et 950 kJ.mol⁻¹) et caractérisés par des propriétés favorables à des écoulements plasma longs (favorisés par des gaz plasmagènes de viscosité et conductivité thermique élevées) afin d'accroître le temps de séjour des réactifs dans la zone plasma. En vu de l'application industrielle, un recyclage partiel du gaz de synthèse est prévu pour alimenter la torche plasma. Des premiers travaux [256] ont déjà été réalisés sur la définition de la composition du gaz de synthèse compatible avec le rendement énergétique du procédé. Au-delà de ce critère énergétique, la composition du gaz de synthèse devra donc être compatible avec les propriétés mises en avant dans cette étude et favorisant l'obtention d'un volume utile plasma important.

PERSPECTIVES

Ce travail constituant une première étape dans l'étude et dans la modélisation d'un procédé de pyro-gazéification de biomasse par plasma thermique, de nombreuses perspectives relatives à l'étude expérimentale à l'échelle laboratoire, au modèle numérique et aux efforts à fournir en vue d'application industrielle peuvent être envisagées. Les principales pourraient être les suivantes :

Etude expérimentale

Tout d'abord, des améliorations du dispositif expérimental utilisé pourraient être proposées. Plus particulièrement, ces améliorations pourraient portées sur la mesure quantitative de la concentration de goudrons formés en mettant en œuvre plusieurs techniques d'échantillonnage (SPME, SPA et TAR Protocol) afin de préciser le taux d'impuretés du syngas dans le cadre de cette étude. La nature des gaz plasmagènes ne semblant pas influencer la composition du gaz de synthèse, il s'agit d'en préciser l'influence sur la destruction des goudrons afin d'évaluer l'intérêt d'utiliser des espèces radicalaires oxydantes (gaz plasma CO, CO₂...).

De plus, l'étude expérimentale pourrait être poursuivie en étudiant (i) la pyro-gazéification de l'huile modèle en milieu plasma afin de valider définitivement sa composition ; (ii) la transformation thermochimique de chacune des molécules modèles identifiées afin de confirmer l'effet du ratio enthalpique sur le taux de conversion en monoxyde de carbone et d'apporter des données d'entrée pour le développement du modèle numérique ; (iii) la pyro-gazéification de bio-huile dans un réacteur réfractorisé afin d'évaluer un taux de conversion en CO dans des conditions proches de celle d'un réacteur industriel, non refroidi. De plus, une telle approche conduirait à une estimation plus précise du rendement énergétique de l'étape de pyro-gazéification allothermique, donnée nécessaire pour l'évaluation globale de l'intérêt de cette filière.

Modèle numérique

Le modèle numérique pourrait être amélioré en poursuivant le développement du modèle de fragmentation Wave pour des gouttes d'huile. Une modélisation tridimensionnelle considérant le couplage entre la phase continue et la phase dispersée est nécessaire pour prendre en compte l'effet du refroidissement de l'écoulement plasma. De plus, des essais supplémentaires pourront être envisagés afin d'apporter des éléments de consolidation au-delà de la zone de fragmentation principale ($x > 16$ mm par rapport à la sortie de torche). Enfin les améliorations du modèle pourront consister à mettre en place un modèle cinétique global de pyro-gazéification de bio-huile.

En vue d'une application industrielle, le modèle numérique devrait prendre en compte des éléments supplémentaires liés à l'effet de charge. L'injection liquide étant privilégiée dans une configuration industrielle, un modèle tridimensionnel semble indispensable pour évaluer l'effet de l'injection de réactifs liquides froids sur l'écoulement plasma. De plus, des études supplémentaires pourront être réalisées pour évaluer l'impact du rayonnement des éventuels résidus carbonés et des suies sur le procédé, *Boulos et al* [257] ayant montré que leur influence ne peut plus être négligée pour des procédés à vocation industrielle.

BIBLIOGRAPHIE

1. Mohan, D., C. Pittman and P. Steele, *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. Energy & Fuels, 2006. **20**(3) (848-889).
2. Office, P. *EUR-Lex*. [cited 2009 22 Juin]; Available from: <http://eur-lex.europa.eu/>.
3. *Rapport d'office parlementaire. Définition et implications du concept de voiture propre*. [cited Chapitre 3 13 Sept. 2009]; Available from: <http://www.senat.fr>.
4. Directive 2004/42/CE du Parlement européen et du Conseil du 21 avril 2004 relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certains vernis et peintures et dans les produits de retouche de véhicules, et modifiant la directive 1999/13/CE in *Journal Officiel* 2004 [cited L 143; 0087-0096]. Available from: <http://eur-lex.europa.eu/>.
5. Evans, R.J. and T.A. Milne. *Biomass Gasifiers "Tars" : Their Nature, Formation and Conversion*. 1998 [cited 2007 22 Mars]; Available from: <http://www.energy.gov/contact/newWebSite.htm>.
6. Corella, J., J.M. Toledo and M.-P. Aznar, *Improving the Modeling of the Kinetics of the Catalytic Tar Elimination in Biomass Gasification*. 2002. p. 3351-3356.
7. Perez, P., et al., *Hot Gas Cleaning and Upgrading with a Calcined Dolomite Located Downstream a Biomass Fluidized Bed Gasifier Operating with Steam−Oxygen Mixtures*. 1997. p. 1194-1203.
8. *Energy research Centre of the Netherlands (ECN) - Biomass, Coal & Environmental Research*. [cited 2009 30/03]; Available from: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>.
9. GIEC, *Chnagements climatiques 2007 - Rapport de synthèse*, in *Rapport d'évaluation du groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*. 2008. p. 114.
10. Directive 2003/30/CE du Parlement européen et du Conseil du 8 mai 2003 visant à promouvoir l'utilisation de biocarburants ou autres carburants renouvelables dans les transports, in *Journal Officiel* 2003 [cited L 123; 42 - 46]. Available from: <http://eur-lex.europa.eu>.
11. Gabrielle, B., *Intérêts et limites des biocarburants de première génération*. Journal de la Société de biologie 2008. **3**: p. 161 (7).

12. FAO. La situation des marchés des produits agricoles. Flambée des prix et crise alimentaire – expériences et enseignements
in 2009 [cited; Available from: <http://www.fao.org/corp/publications/fr/>].
13. Bridgwater, A., *Renewable fuels and chemicals by thermal processing of biomass*. Chemical Engineering Journal, 2003. **91**(2-3) (87-102).
14. Nozahic, F., Syngas production by interactions at high temperature of gases, tar and char from pyrolysis of biomasses, (*in French*), PhD Thesis, INPT, Toulouse, 2008.
15. Li, C. and K. Suzuki, *Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification--An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2009. **13**(3) (594-604).
16. Observer and Cirad, *Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité : procédés et acteurs*. 2001, Ademe. p. 155.
17. Steynberg, A.P., R.L. Espinoza, B. Jager and A.C. Vosloo, *High temperature Fischer-Tropsch synthesis in commercial practice*. Applied Catalysis A: General, 1999. **186**(1-2) (41-54).
18. Anderson, J., *Methane to higher hydrocarbons*. Applied Catalysis, 1989. **47**: p. 177 (19).
19. Dalai, A.K. and B.H. Davis, *Fischer-Tropsch synthesis: A review of water effects on the performances of unsupported and supported Co catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2008. **In Press, Corrected Proof**.
20. Rao, V.U.S., G.J. Stiegel, G.J. Cinquegrane and R.D. Srivastava, *Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review*. Fuel Processing Technology, 1992. **30**(1) (83-107).
21. Gueret, C., Upgrading of methane into higher hydrocarbons by thermal coupling: parametric study and kinetic model, (*in Doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine (INPL), Vandoeuvre-lès-Nancy, France, 1993*).
22. Krishna, R., *A Scale-Up Strategy for a Commercial Scale Bubble Column Slurry Reactor for Fischer-Tropsch Synthesis. Stratégie d'extrapolation vers un réacteur industriel de synthèse Fischer-Tropsch en colonne à bulles avec catalyseur en suspension* Oil & Gas Science and Technology, 2000. **55**(4): p. 359 (34).
23. Claudet, G. *La production de carburants par transformation thermochimique de la biomasse*. 2003 [cited 09 Oct. 2006; Available from: <http://sfp.in2p3.fr>].

24. Boerrigter, H., H. DenUil and H. Calis. *Green diesel from biomass via Fisher-Tropsch synthesis : New insights in gas cleaning and process design.* in *Pyrolysis and gasification of Biomass and waste.* 2002. Strasbourg (France).
25. Stevens, D.J., *Hot Gas Conditioning: Recent Progress with Larger-Scale Biomass Gasification Systems; Update and Summary of Recent Progress.* 2001, National Renewable Energy Lab.: Golden, CO (US).
26. *Pré-conditionnement de la biomasse par pyrolyse rapide pour une application biocarburants ou biocombustibles,* in *Projet ANR-05-PNRB-004.* 2005, ADEME.
27. Itese. *La lettre de l'Itese n°7.* 2009 [cited 2009 19 Aout]; Available from: http://itese cea.fr/fr/b-lettre_itese/index.html#.
28. Brothier, M., et al., *Dispositif de gazéification de la biomasse et de déchets organiques sous haute température et avec apport d'énergie extérieure pour la génération d'un gaz de synthèse de haute qualité* CEA and Europlasma, Editors. 2007, (EP 1934309): France. p. 45.
29. Nishikawa, H., M. Ibe, M. Tanaka, T. Takemoto and M. Ushio, *Effect of DC steam plasma on gasifying carbonized waste.* *Vacuum*, 2006. **80**(11-12) (1311-1315).
30. Murphy, A.B. and T. McAllister, *Modeling of the physics and chemistry of thermal plasma waste destruction.* *Physics of Plasmas*, 2001. **8**(5) (2565-2571).
31. Murphy, A.B., *Thermal plasma destruction of ozone-depleting substances: Technologies and chemical equilibrium, chemical kinetic and fluid dynamic modelling.* *High Temperature Material Processes*, 2003. **7**(4) (415-433).
32. Inaba, T. and T. Iwao, *Treatment of waste by DC arc discharge plasmas.* *Dielectrics and Electrical Insulation, IEEE Transactions on*, 2000. **7**(5) (684-692).
33. Moustakas, K., D. Fatta, S. Malamis, K. Haralambous and M. Loizidou, *Demonstration plasma gasification/vitrification system for effective hazardous waste treatment.* *Journal of Hazardous Materials*, 2005. **123**(1-3) (120-126).
34. Tang, L., H. Huang, Z. Zhao, C.Z. Wu and Y. Chen, *Pyrolysis of Polypropylene in a Nitrogen Plasma Reactor.* *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2003. **42**(6) (1145-1150).
35. Van Oost, G. and C. Leys, *Plasma based waste treatment of waste and low-grade fuels.* *Czechoslovak Journal of Physics*, 2002. **52**(D) (784-793).
36. Fauchais, P., et al., *Thermal plasma applications. Report of the session held at the international round table on thermal plasma fundamentals and applications.* *High Temperature Material Processes*, 2008. **12**: p. 165 (28).

37. Kezelis, R., V. Mecius, V. Valinciute and V. Valincius, *Waste and biomass treatment employing plasma technology*. High Temperature Material Processes, 2004. **8**(2) (273-282).
38. Tendler, M., P. Rutberg and G. VanOost, *Plasma based waste treatment and energy production*. Plasma Physics and Controlled Fusion 2005 (A219-A230).
39. Heberlein, J. and A.B. Murphy, *Thermal plasma waste treatment*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2008. **41**(5).
40. Gomez, E., et al., *Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **161**(2-3) (614-626).
41. Brothier, M., P. Gramondi, C. Poletiko, U. Michon and A. Hacala, *Biofuel and hydrogen production from biomass gasification by use of thermal plasma*. High Temperature Material Processes, 2007. **11**(2) (231).
42. Guenadou, D., et al. *Gasification of biomass by thermal plasma*. in *7th High Temperature Air Combustion and Gasification International Symposium*. 2008. Phuket, Thailand.
43. Brothier, M., et al. *Syngas production from the biomass gasification by plasma torch*. in *ISPC 18th*. 2007. Kyoto, Japan.
44. *Europlasma Web site*. [cited 2009 Mars]; Available from: <http://www.europlasma.com/>.
45. Hrabovsky, M., et al., *Gasification of biomass in water/gas-stabilized plasma for syngas production*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**(2) (B1199-B1206).
46. Hlina, M., et al., *Plasma gasification of wood and production of gas with low content of tar*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**(2) (B1179-B1184).
47. VanOost, G., et al., *Pyrolysis of waste using a hybrid argon–water stabilized torch*. Vacuum, 2006. **80**(11-12) (1132-1137).
48. Hrabovský, M. *Treatment of Waste Materials in Thermal Plasma*. in *13th Int. Congress on Plasma Physics*. 2006. Kiev.
49. Van Oost, G., et al., *Pyrolysis/gasification of biomass for synthetic fuel production using a hybrid gas-water stabilized plasma torch*. Vacuum, 2009. **83**(1) (209-212).
50. Hrabovsky, M., et al., *Gasification of biomass in water/gas-stabilized plasma for syngas production*. Czechoslovak Journal of Physics, 2006. **56**(0) (B1199-B1206).
51. Zhao, Z., H. Huang, C. Wu, H. Li and Y. Chen, *Biomass Pyrolysis in an Argon/Hydrogen Plasma Reactor*. Engineering in Life Sciences, 2001. **1**(5) (197-199).

52. Rutberg, P.G., A.N. Bratsev and A.A. Ufimtsev, *Plasmochemical technologies for processing of hydrocarbonic raw material with syngas production*. High Technology Plasma Processes, 2004. **8**(3) (433-445).
53. Georgiev, I.B. and B.I. Mihailov, *Some general conclusions from the results of studies on solid fuel steam plasma gasification* Fuel, 1992. **71**(8) (895 - 901).
54. Babu, S. and T. Leader, *Biomass gasification for hydrogen production - process, description and research needs*. 2005. p. 1-12.
55. Han, J. and H. Kim, *The reduction and control technology of tar during biomass gasification/pyrolysis: An overview*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008. **12**(2): p. 397 (19).
56. Pemen, A.J.M., et al., *Pulsed Corona Discharges for Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas*. Plasmas and Polymers, 2003. **8**(3) (209-224).
57. Nair, S.A., et al., *Streamer corona plasma for fuel gas cleaning: comparison of energization techniques*. Journal of Electrostatics, 2005. **63**(12) (1105-1114).
58. Nair, S.A., et al., *Chemical Processes in Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas by Pulsed Corona Discharges*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2003. **23**(4) (665-680).
59. Pemen, G., et al. *Plasma-catalytical removal of tars from fuel gas obtained by biomass gasification*. 2007: Science & Technology Network Inc.
60. Dupont, C., *Vapogazéification de la biomasse : contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C, (in French)*, PhD Thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1, Grenoble (France), 2006.
61. http://www.choren.com/en/biomass_to_energy. [cited 2007 25/04].
62. Rudloff, M. *Biomass-to-Liquid Fuels (BtL) - Made by CHOREN - Process, Environmental Impact and Latest Developments*. in *European Automobile Engineers' Cooperation Congress 2005*. Belgrade, Serbia.
63. www.choren.com. [cited 2006 15/10].
64. Schingnitz, M. and F. Mehlhose. *Mega GSp Process. Entrained Flow Gasification of Coal, Biomass and Waste*. in *International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies*. 2005. Freiberg (Germany).
65. Brothier, M., et al., *Biofuel and hydrogen production from biomass gasification by use of thermal plasma*. High Temperature Material Processes, 2007. **11**(2): p. 231 (13).

66. Berruti, F., K. Lenkiewicz, R. Bedmutha and S. Nova, *Novel Fluid Bed Pilot Plant for the Production of Bio-oil from Biomass through Fast Pyrolysis*, in *Récents Progrès en Génie des Procédés*, SFGP, Editor. 2007: Paris, France.
67. *REKA Fabricants de chaudières Biomasse Polycombustible*. [cited 2009 22 Juin]; Available from: <http://reka-france.fr/>.
68. Bridgwater, A.V., *Fast Pyrolysis of Biomass : a Handbook*. Vol. 2. 2002, NewBury (UK): CPL Press. 426.
69. Scott, D.S., P. Majerski, J. Piskorz and D. Radlein, *A second look at fast pyrolysis of biomass--the RTI process*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1999. **51**(1-2) (23-37).
70. Chiamonti, D., A. Oasmaa and Y. Solantausta, *Power generation using fast pyrolysis liquids from biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007. **11**(6) (1056-1086).
71. Czernik, S. and A.V. Bridgwater, *Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil*. *Energy & Fuels*, 2004. **18** (590-598).
72. Bridgwater, A.V., *Fast Pyrolysis of Biomass : a Handbook*. Vol. 3. 2005, NewBury (UK): CPL Press. 221.
73. Bridgwater, A.V. and G.V.C. Peacocke, *Fast pyrolysis processes for biomass*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2000. **4**(1) (1-73).
74. IEA. *IEA Bioenergy, Task 34 Pyrolysis*. [cited 2009 20 Août]; Available from: <http://www.pyne.co.uk>.
75. *Dynamotive Energy Systems 2009* [cited 2009 20 Août]; Available from: <http://www.dynamotive.com/>.
76. *Ensyn Fueling the future*. [cited 2009 20 Août]; Available from: <http://www.ensyn.com/>.
77. *BiomassTechnologyGroup*. [cited 2009 20 Août]; Available from: <http://www.btgworld.com/>.
78. Lédé, J., *Comparison of contact and radiant ablative pyrolysis of biomass*. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2003. **70**(2) (601-618).
79. Meier, D., S. Schöll, H. Klaubert and J. Markgraf, *Practical results from Pytec's Biomass to Oil (BTO) process with ablative pyrolyser and diesel CHP plant*. *Success & Visions for Bioenergy*, 2007 (5).

80. Cirad, *An Assessment of Bio-oil Toxicity for Safe Handling and Transportation. Part I : Publishable final Report*. 2003. p. 57.
81. Oasmaa, A. and C. Peacocke, *A guide to physical property characterisation of biomass derived fast pyrolysis liquid*, in *VTT Publications*. 2001, Technical research center of Finland: Espoo (Finlande). p. 102.
82. Chiaramonti, D., et al., *Development of emulsions from biomass pyrolysis liquid and diesel and their use in engines--Part 1 : emulsion production*. *Biomass and Bioenergy*, 2003. **25**(1) (85-99).
83. Oasmaa, A. and E. Kuoppala, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 3. Storage Stability of Liquid Fuel*. *Energy Fuels*, 2003. **17**(4) (1075-1084).
84. Diebold, J. *A Review of the Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-Oils*. 2000 [cited 30/01/2007]; Available from: http://wss.ait.iastate.edu/webnews/data/site_biorenew_reading/19/webnewsfilefield_file/ReviewOfMechanisms.pdf.
85. Su-Ping, Z., Y.-J. Yan, R. ZHENGWEI and L. TINGCHEN, *Study of hydrodeoxygenation of bio-oil from the fast pyrolysis of biomass*. *Energy sources* 2003. **25**(1) (57-65).
86. Boucher, M.-E., *Propriétés et stabilité des huiles générées par la pyrolyse sous vide d'écorces de bois mou ainsi que des mélanges phase aqueuse/ méthanol/ huiles en fonction de leurs utilisation comme biocarburant dans une turbine à gaz*, (in PhD Thesis, Université de Laval, Canada, 1999).
87. Oasmaa, A., E. Kuoppala, J.-F. Selin, S. Gust and Y. Solantausta, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue and Pine. 4. Improvement of the Product Quality by Solvent Addition*. 2004. p. 1578-1583.
88. Milne, T., F. Agblevor, M. Davis, S. Deutch and D.C. Johnson, *A Review of the Chemical Composition of Fast Pyrolysis Oils*, in *Developments in Thermal Biomass Conversion*, A.V. Bridgewater and D. Boocock, Editors. 1997, Blackie Academic and Professional: London. p. 409-424.
89. Garcia-Perez, M., A. Chaala, H. Pakdel, D. Kretschmer and C. Roy, *Characterization of bio-oils in chemical families*. *Biomass and Bioenergy*, 2007. **31**(4) (222-242).
90. Oasmaa, A., E. Kuoppala and Y. Solantausta, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 2. Physicochemical Composition of Product Liquid*. *Energy Fuels*, 2003. **17**(2) (433).

91. Bayerbach, R., V.D. Nguyen, U. Schurr and D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part III. Molar mass characteristics by SEC, MALDI-TOF-MS, LDI-TOF-MS, and Py-FIMS*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2006. **77**(2) (95-101).
92. Scholze, B., C. Hanser and D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin): Part II. GPC, carbonyl groups, and ¹³C-NMR*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **58-59** (387-400).
93. Scholze, B. and D. Meier, *Characterization of the water-insoluble fraction from pyrolysis oil (pyrolytic lignin). Part I. PY-GC/MS, FTIR, and functional groups*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2001. **60**(1) (41-54).
94. Oasmaa, A., E. Kuoppala, S. Gust and Y. Solantausta, *Fast Pyrolysis of Forestry Residue. 1. Effect of Extractives on Phase Separation of Pyrolysis Liquids*. Energy&Fuels, 2003. **17**(1) (12).
95. Royer, M., Molécules responsables de la stabilité des bois : Cas des bois tropicaux Guyanais., (in PhD Thesis, University of Antilles-Guyane, Cayenne, Guyane, 2008).
96. Garcia-Perez, M., et al., *Multiphase Structure of Bio-oils*. Energy Fuels, 2006. **20**(1) (364-375).
97. Fauchais, P., ed. *Plasmas thermiques : Production et applications*. Techniques de l'ingénieur. Vol. D2820. 1990. 25.
98. Fauchais, P. and A. Vardelle, *Thermal plasmas*. IEEE Transactions on Plasma Science, 1997. **25**(6).
99. Boulos, M., P. Fauchais and E. Pfender, *Thermal plasma fundamentals and applications*. Vol. 1. 1994, New York: Plenum Press. 468.
100. Fauchais, P., *Gaz ionisés et plasmas*. Techniques de l'ingénieur. Vol. AF3560. 2000. 27.
101. Vacquié, S., *Arc électrique*. Techniques de l'ingénieur. Vol. D2870. 1995.
102. Fridman, A. and L.A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*. 2004, United States: Taylor & Francis.
103. Rethfeld, B., J. Wendelstorf, T. Klein and G. Simon, *A self-consistent model for the cathode fall region of an electric arc*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1996. **29**: p. 121 (8).
104. Laroche, G. and M. Orfeuill, *Les plasmas dans l'industrie*. Electra ed. 1991: Doppee 35. 699.

105. Coudert, J., M. Planche and P. Fauchais, *Anode-arc attachment instabilities in a spray plasma torch*. Journal of high temperature chemical processes 1994. **3**(6): p. 639 (135).
106. Planche, M., Contribution à l'étude des fluctuations dans une torche à plasma. Application à la dynamique de l'arc et aux mesures de vitesses d'écoulement, (in University of Limoges, 1995).
107. Pfender, E., J. Fincke and R. Spores, *Entrainment of cold gas into thermal plasma jets*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1991. **11**(4) (529-543).
108. Brossa, M. and E. Pfender, *Probe measurements in thermal plasma jets*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1988. **8**(1) (75-90).
109. Coudert, J.F., M.P. Planche and P. Fauchais, *Velocity Measurement of dc Plasma Jets Based on Arc Root Fluctuations*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1995. **15**(1).
110. Trelles, J., C. Chazelas, A. Vardelle and J. Heberlein, *Arc Plasma Torch Modeling*. Journal of Thermal Spray Technology, 2009. **5-6**(A paraître (Décembre)).
111. Griem, H., *Plasma Spectroscopy* 1964, New York: Mc Graw-Hill.
112. Drawin, H., *Validity conditions for local thermodynamic equilibrium* Journal Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei 1969. **228**(2) (99-119).
113. Trelles, J., E. Pfender and J. Heberlein, *Multiscale Finite Element Modeling of Arc Dynamics in a DC Plasma Torch*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(6) (557-575).
114. Baudry, C., Contribution à la modélisation instationnaire et tridimensionnelle du comportement dynamique de l'arc dans une torche de projection plasma, (in French), PhD Thesis, Limoges, 2003.
115. Moreau, E., C. Chazelas, G. Mariaux and A. Vardelle, *Modeling the restrike mode operation of a DC plasma spray torch*. Journal of Thermal Spray Technology, 2006. **15**(4) (524-530).
116. Westhoff, R., A.H. Dilawari and J. Szekely, *A mathematical representation of transport phenomena inside a plasma torch*. Materials Research Society Symposium Proceedings, 1991. **190** (213-219).
117. Dilawari, A.H., J. Szekely and R. Westhoff. *An Assessment of the Heat and Fluid Flow Phenomena Inside Plasma Torches in Non-transferred Arc Systems*. in *ISIJ International* 1990.

118. Eichert, P., M. Imbert and C. Coddert, *Numerical study of an Ar-H₂ gas mixture Flowing Inside and Outside a dc plasma torch*. Journal of thermal spray technology, 1998. **7**(4) (505-512).
119. Eichert, P., C. Coddet and M. Imbert. *On the modeling approach of DC Arc plasma flows by implementation of the CFD Phoenix Code*. in *9th National thermal Spray Conference*. 1996. Cincinnati, Ohio.
120. Meillot, E., D. Guenadou and C. Bourgeois, *Three-Dimension and Transient D.C. Plasma Flow Modeling*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2008. **28**(1) (69-84).
121. Mariaux, G. and A. Vardelle, *3-D time-dependent modelling of the plasma spray process. Part I: flow modelling*. International journal of thermal sciences, 2005. **44**(4): p. 357 (10).
122. Williamson, R.L., et al., *Entrainment in high-velocity, high-temperature plasma jets.: Part II: computational results and comparison to experiment*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2003. **46**(22) (4215-4228).
123. Li, H.-P. and X. Chen, *Three-Dimensional Modeling of the Turbulent Plasma Jet Impinging upon a Flat Plate and with Transverse Particle and Carrier-Gas Injection*. Journal Plasma Chemistry and Plasma Processing 2002. **22**(1).
124. Dussoubs, B., *3D Modeling of Plasma Spraying : Influence of Powder Injection Conditions and Spraying Parameters on Particle Heating and Distribution in the Plasma Jet, (in French)*, University of Limoges, France, 1998.
125. Ahmed, I. and T.L. Bergman, *Simulation of Thermal Plasma Spraying of Partially Molten Ceramics: Effect of Carrier Gas on Particle Deposition and Phase Change Phenomena*. Journal of Heat Transfer, 2001. **123**(1) (188-196).
126. Huang, P., J. Heberlein and E. Pfender, *A Two-Fluid Model of Turbulence for a Thermal Plasma Jet*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1995. **15**(1): p. 25 (22).
127. Ramshaw, J.D. and C.H. Chang, *Computational fluid dynamics modeling of multicomponent thermal plasmas*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1992. **12**(3) (299-325).
128. Xiong, H.-B., L.-L. Zheng, S. Sampath, R.L. Williamson and J.R. Fincke, *Three-dimensional simulation of plasma spray: effects of carrier gas flow and particle*

- injection on plasma jet and entrained particle behavior*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2004. **47**(24) (5189-5200).
129. Chang, C.H. and J.D. Ramshaw, *Numerical simulations of argon plasma jets flowing into cold air*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1993. **13**(2) (189-209).
130. Shan, Y., T. Coyle and J. Mostaghimi, *3D Modeling of Transport Phenomena and the Evolution of the Solution - Droplets in the Solution Precursor Plasma Spraying*. Journal of Thermal Spray Technology, 2008. **Peer-Reviewed Paper**.
131. Bauchire, J.M., J.J. Gonzalez and A. Gleizes, *Modeling of a DC Plasma Torch in Laminar and Turbulent Flow*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1997. **17**(4).
132. Meillot, E. and D. Guenadou, *Thermal Plasma Flow Modeling: A Simple Model for Gas Heating and Acceleration*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2004. **24**(2) (217-238).
133. Dussoubs, B., A. Vardelle, G. Mariaux, P. Fauchais and N. Themelis, *Modeling of plasma spraying of two powders*. Journal of Thermal Spray Technology, 2001. **10**(1) (105-110).
134. Chen, X. and H.-P. Li, *Three-dimensional flow and heat transfer in thermal plasma systems*. Surface and Coatings Technology, 2002. **171**(1-3) (124-133).
135. Chassaing, P., *Turbulence En Mécanique Des Fluides - Analyse Du Phénomène En Vue De Sa Modélisation À L'usage De L'ingénieur Polytech*, ed. E. Cépaduès. 2000. 625 (p. 14).
136. Schiestel, R., *Modélisation et simulation des écoulements turbulents* Traité des nouvelles technologies : Série mécanique, ed. Hermès. 1993. 442.
137. Schiestel, R. *Modèle de turbulence générique à deux équations de transport*. 2005 [cited 2007 09/03]; Available from: <http://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00100496/en/>.
138. Launder, B. and D. Spalding, *Lectures in Mathematical Models of Turbulence*, ed. A. Press. 1972, London, England.
139. Launder, B.E. and D.B. Spalding, *The numerical computation of turbulent flows*. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering, 1974. **3**(2) (269-289).
140. Legros, E., Contribution à la modélisation tridimensionnelle du procédé de projection par plasma et application à un dispositif à deux torches, (*in French*), PhD Thesis, Université de Limoges 2003.

141. Cheng, K., X. Chen and W. Pan, *Comparison of Laminar and Turbulent Thermal Plasma Jet Characteristics—A Modeling Study*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2006. **26**(3) (211-235).
142. Boulos, M., P. Fauchais, A. Vardelle and E. Pfender, *Fundamentals of plasma particle momentum and heat transfer*, in *Plasma Spraying theory and applications*, R. Suryanarayanan, Editor. 1993, World Scientific. p. 3-60.
143. Fauchais, P., A. Vardelle and B. Dussoubs, *Quo vadis thermal spraying*. Journal of thermal spray technology, 2001. **10**(1) (44-66).
144. Fauchais, P., et al., *Understanding of Suspension DC Plasma Spraying of Finely Structured Coatings for SOFC*. IEEE Transactions on plasma science, 2005. **33**(2) (920-930).
145. Etchart-Salas, R., Suspension Plasma Spraying. Analytical and experimental approach of the phenomena imply in the reproducibility and the quality of the deposits, (*in French*), Ph. D. Thesis, University of Limoges, France, 2007.
146. Fazilleau, J., Contribution à la compréhension des phénomènes impliqués dans la réalisation de dépôts finement structurés d'oxydes par projection de suspension par plasma, (*in French*), PhD Thesis, University of Limoges, France, 2003.
147. Vich, G., Destabilization of liquid jet by a cross-flow, (*in French*), Ph. D. Thesis, Univesity of Rouen, France, 1997.
148. Reitz, R.D. and F.V. Bracco, *Chapter 10 : Mechanisms of breakup of round liquid jets*, in *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, N. Cheremisnoff, Editor. 1986, Gulf Publishing: Houston (USA). p. 233-249.
149. Marchand, C., C. Chazelas, G. Mariaux and A. Vardelle, *Liquid Precursor Plasma Spraying: Modeling the Interactions Between the Transient Plasma Jet and the Droplets*. Journal of Thermal Spray Technology, 2007. **16**(5) (705-712).
150. Wittmann, K., Etude de l'élaboration de couches minces par projection plasma., (*in Ph D hesis*, Université de Limoges, France, 2001.
151. Wu, P., K. Kirkendall and R. Fuller, *Breakup processes of liquid jets in subsonic crossflows*. Journal of Propulsion and Power, 1997. **13**(1): p. 64 (13).
152. Vich, G. and M. Ledoux, *Investigation of a liquid jet in a subsonic cross-flow*. International Journal of Fluid Mechanics Research, 1997. **24**(1-3) (12).
153. Mazallon, J., Z. Dai and G.M. Faeth, *Primary breakup of nonturbulent round liquid jets in gas crossflows*. Atomization and Sprays, 1999. **9** (291-311).

154. Birouk, M., B. Azzopardi and T. Stabler, *Primary Break-up of a Viscous Liquid Jet in a Cross Airflow*. Part. Part. Syst. Charact. , 2003. **20** (283-289).
155. Birouk, M., C.O. Iyogun and N. Popplewell, *Role of viscosity on trajectory of liquid jets in a cross-airflow*. Atomisation and Sprays, 2007. **17**(3): p. 267 (20).
156. Aalburg, C., K. Sallam and G.M. Faeth, *Properties of nonturbulent round liquid jets in uniform crossflows*. Atomisation and Sprays, 2005. **15**: p. 271 (23).
157. Sallam, K., C.-L. Ng, R. Sankarakrishnan, C. Aalburg and K. Lee. *Breakup of Turbulent and Non-Turbulent Liquid jets in Gaseous Crossflows*. in *44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. 2007. Reno, Nevada.
158. Sallam, K., C. Aalburg and G. Faeth, *Breakup of round nonturbulent liquid jets in gaseous cross flows*. AIAA Journal, 2004. **42**(12): p. 2529 (11).
159. Ranger, A.A. and J.A. Nicholls, *Aerodynamic Shattering of Liquid Drops*. AIAA Journal, 1969. **7**(2) (285-290).
160. Khosla, S. and D. Scott Crocker. *CFD Modeling of the atomization of a plain liquid jets in cross flow for gas turbine applications*. in *ASME Turbo expo - Power for Land, Sea and Air*. 2004. Vienne (Autriche).
161. Ng, C.L., R. Sankarakrishnan and K.A. Sallam, *Bag breakup of nonturbulent liquid jets in crossflow*. International Journal of Multiphase Flow, 2008. **34**(3) (241-259).
162. Pilch, M. and C. Erdman, *Use of breakup time data and velocity history data to predict the maximum size of stable fragments for acceleration-induced breakup of a liquid drop*. International Journal of Multiphase Flow, 1987. **13**(6) (741-757).
163. Liu, Z. and R.D. Reitz, *An analysis of the distortion and breakup mechanisms of high speed liquid drops* International Journal of Multiphase Flow, 1997. **23**(4) (631-650).
164. Lee, C.S. and R. Reitz, *Effect of liquid properties on the breakup mechanism of high speed liquid drops*. Atomization & Sprays, 2001. **11**: p. 1 (19).
165. Hsiang, L.P. and G.M. Faeth, *Drop deformation and breakup due to shock wave and steady disturbances*. International Journal of Multiphase Flow, 1995. **21**(4) (545-560).
166. Schmehl, R., G. Maier and S. Wittig. *CFD Analysis of fuel atomization, secondary droplet breakup and spray dispersion in the premix duct of a LPP combustor*. in *8th International Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*. 2000. Pasadena, USA.
167. Chou, W.H. and G.M. Faeth, *Temporal properties of secondary drop breakup in the bag breakup regime*. International Journal of Multiphase Flow, 1998. **24**(6) (889-912).

168. Chou, W.H., L.P. Hsiang and G.M. Faeth, *Temporal properties of drop breakup in the shear breakup regime*. International Journal of Multiphase Flow, 1997. **23**(4) (651-669).
169. Gelfand, B.E., S.A. Gubin, S.M. Kogarko and S.P. Komar, *Singularities of the breakup of viscous liquid droplets in shock waves* Journal of Engineering Physics and Thermophysics 1973. **25**(3) (1140-1142).
170. Raju, M.S. *Numerical Investigation of Various Atomization Models in the Modeling of a Spray Flame*. 2005 [cited 2007 22 Février]; Available from: <http://gltrs.grc.nasa.gov>.
171. Rachner, M., J. Becker, C. Hassa and T. Doerr, *Modelling of the atomization of a plain liquid fuel jet in crossflow at gas turbine conditions*. Aerospace Science and Technology, 2002. **6**(7) (495-506).
172. Chryssakis, C.A. and D.N. Assanis. *A Secondary Atomization Model for Liquid Droplet Deformation and Breakup under High Weber Number Conditions* in *18th Annual Conference on Liquid Atomization and Spray Systems*. 2005. Irvine (USA).
173. Trinh, H., C. Chen and M. Balasubramanyam, *Numerical simulation of liquid jet atomization including turbulence effects*. Journal of engineering for gas turbines and power 2007. **129**(4): p. 920 (9).
174. Balmigere, G., E. Meillot, S. Vincent and J.-P. Caltagirone. *Modélisation 3D instationnaire du procédé de projection plasma en phase humide: Premiers résultats d'interaction*. in *Journée Scientifique Projection Thermique de Suspension*. 2007. Tours, France.
175. *Fluent 6.3 User's Guide*. 2006, Fluent.
176. Tanner, F.X., *A cascade atomization and drop breakup model for the simulation of high-pressure liquid jets*. SAE transactions, 2003. **112**(3): p. 1352 (15).
177. Taylor, G., *The shape and acceleration of a drop in a high-speed air stream*, in *The Scientific Papers*, G. Batchelor, Editor. 1963, Cambridge University Press: Cambridge. p. 457-464.
178. Orourke, P. and A. Amsden. *The TAB method for numerical calculation of spray droplet breakup* in *International Fuels and Lubricants Meeting and Exposition*. 1987. Toronto, Ontario.
179. Ibrahim, E., H. Yang and A. Przekwas, *modeling of sprays droplets deformation and breakup*. AIAA Journal Propulsion and Power, 1993. **9**: p. 651 (5).

180. Reitz, R., *Modeling Atomization Processes in High-Pressure vaporizing sprays*. Atomisation and Spray technology, 1987. **3**: p. 309 (38).
181. Reitz, R.D., *Mechanisms of Atomization Processes in High-Pressure Vaporizing Sprays*. Atomization and Spray Technology, 1987. **3** (309-337).
182. Liu, A., D. Mather and R. Reitz, *Effects of drop drag and breakup on fuel sprays*. SAE Papers, 1993.
183. Law, C.K., *Recent advances in droplet vaporization and combustion* Progress in Energy and Combustion Science, 1982. **8**(3) (171-201).
184. Lewis, J. and W. Gauvin, *Motion of particles entrained in a plasma jet*. AIChE Journal, 1973. **19**(5) (982-990).
185. Pfender, E., *Heat and momentum transfer to particles in thermal plasma flows*. Pure and Applied Chemistry, 1985. **57**(9) (1179-1195).
186. Chen, X., Y. Lee and E. Pfender. *The importance of Knudsen and evaporation effects on modelling in thermal plasma processing*. in *6th International symposium on plasma chemistry -ISPC 6*. 1983. Montreal, Quebec.
187. Chen, X. and E. Pfender, *Behavior of small particles in a thermal plasma flow* Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1983. **3**(3) (351-366).
188. Chen, X., *Heat and momentum transfer between a thermal plasma and suspended particles for different Knudsen numbers*. Thin Solid Films, 1999. **345**(1) (140-145).
189. Pfender, E., *Particle behavior in thermal plasmas* Journal Plasma Chemistry and Plasma Processing 1989. **9**(Supplement 1) (167S-194S).
190. Sayegh, N. and W. Gauvin, *Numerical analysis of variable property heat transfer to a single sphere in high temperature surroundings*. AIChE Journal, 1979. **25**(3): p. 522 (13).
191. Vardelle, M., A. Vardelle, P. Fauchais and M. Boulos, *Plasma-particle momentum and heat transfer : modeling and measurements*. Journal of Aiche, 1983. **29**(2): p. 236 (7).
192. Lee, Y., K. Hsu and E. Pfender. *Modelling of particles injected into a DC plasma jet*. in *5th International Symposium on Plasma Chemistry*. 1981. Edinburgh, United Kingdom.
193. Amouroux, J., S. Dresvin and D. Ivanov, *Chemical reactions in heat and mass transfer between small particles and plasma* High Temperature Material Processes, 2007. **11**(3): p. 164.

194. Faeth, G.M., *Evaporation and combustion of sprays*. Progress in Energy and Combustion Science, 1983. **9**(1-2) (1-76).
195. Sazhin, S.S., *Advanced models of fuel droplet heating and evaporation*. Progress in Energy and Combustion Science, 2006. **32**(2) (162-214).
196. Bourdin, E., P. Fauchais and M. Boulos, *Transient heat conduction under plasma conditions*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1983. **26**(4) (567-582).
197. Fauchais, P., A. Grimaud, A. Vardelle and M. Vardelle, *La projection par plasma: une revue* Annales de physique françaises 1989. **14**(3) (261-310).
198. Ranz, W. and W. Marshall, *Evaporation from drops*. Chemical Engineering Progress, 1952. **48**(3/4) (141-146 (Part I) - 173-180 (Part II)).
199. Young, R. and E. Pfender, *Nusselt Number Correlations for heat transfer to small spheres in thermal plasma flows*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1987. **7**(2) (211-229).
200. Wornat, M.J., B.G. Porter and N.Y.C. Yang, *Single Droplet Combustion of Biomass Pyrolysis Oils*. Energy Fuels, 1994. **8**(5) (1131-1142).
201. Abramzon, B. and W. Sirignano., *Droplet vaporization model for spray combustion calculations*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1989. **32**: p. 1605 (14).
202. Vardelle, A., N. themelis, B. Dussoubs, M. Vardelle and P. Fauchais, *Transport and chemical rate phenomena in Plasma Sprays*. Journal of high temperature processes, 1997. **1**(3): p. 295 (20).
203. Wan, Y.P., V. Prasad, G.-X. Wang and S. Sampath, *Model and Powder particle Heating, Melting, Resolidification, and Evaporation in Plasma Spraying Processes*. Journal of Heat Transfer, 1999. **121** (691-699).
204. Hallett, W.L.H. and N.A. Clark. *A Model for the evaporation of biomass pyrolysis oil droplets*. 2005 [cited 2007 20/02]; Available from: <http://www.genie.uottawa.ca/~hallett/biooil%20hallett%20rev.pdf>.
205. Tamim, J. and W.L.H. Hallett, *A continuous thermodynamics model for multicomponent droplet vaporization*. Chemical Engineering Science, 1995. **50**(18) (2933-2942).
206. Hallett, W.L.H., *A simple model for the vaporization of droplets with large numbers of components*. Combustion and Flame, 2000. **121**(1-2) (334-344).

207. Eichwald, O., M. Yousfi, A. Hennad and D. Benabdessadok, *Coupling of chemical kinetics, gas dynamics, and charged particle kinetics models for the analysis of NO reduction from flue gases*. Journal of Applied Physics, 1997. **82**(10) (4781-4794).
208. Nair, S.A., et al., *Tar Removal from Biomass Derived Fuel Gas by Pulsed Corona Discharges: Chemical Kinetic Study II*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(6) (1734-1741).
209. Nair, S., Corona plasma for tar removal, (*in English*), PhD Thesis, Technische Universiteit Eindhoven, Netherlands, 2004.
210. Ricketts, C.L., A.E. Wallis, J.C. Whitehead and K. Zhang, *A mechanism for the destruction of CFC-12 in a nonthermal, atmospheric pressure plasma*. Journal of Physical Chemistry A, 2004. **108**(40) (8341-8345).
211. He, X., et al., *Mechanism of coal gasification in a steam medium under arc plasma conditions*. Plasma Sources Sci. Technol. , 2004. **13**(3) (446-453).
212. He, X., M. Zheng, J. Qiu, Z. Zhao and T. Ma, *The formation mechanism of CO₂ and its conversion in the process of coal gasification under arc plasma conditions*. Plasma sources science and technology 2006. **15** (246-252).
213. Kovacs, T. and R.T. Deam, *Methane reformation using plasma: an initial study*. Journal of Physics D-Applied Physics, 2006. **39**(11) (2391-2400).
214. Nikravech, M., L. Outifa and J. Amouroux, *Craquage des hydrocarbures aliphatiques par voie plasma fluidisé. Modélisation et interprétation des résultats*. . Colloque de Physique, Colloque C5, 1990. **18**(51): p. C5-91 (9).
215. Murphy, A.B., A.J.D. Farmer, E.C. Horrigan and T. McAllister, *Plasma destruction of ozone depleting substances*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2002. **22**(3) (371-385).
216. Kolman, D. and K. Voleník, *Modeling of Oxidation During Plasma Spraying of Iron Particles*. Journal Plasma Chemistry and Plasma Processing 2002. **22**(3) (437-450).
217. Hrabovsky, M., et al., *Production of biosyngas by gasification in steam plasma in 18th International Symposium On Plasma Chemistry*. 2007: Kyoto, Japan.
218. Wan, Y.P., J.R. Fincke, S. Sampath, V. Prasad and H. Herman, *Modeling and experimental observation of evaporation from oxidizing molybdenum particles entrained in a thermal plasma jet*. International Journal of Heat and Mass Transfer, 2002. **45**(5) (1007-1015).

219. Drost, H., J. Rutkowsky, R. Mach, H.D. Klotz and G. Schulz, *Plasma-Chemical Methane Conversion under Nonthermal and Thermal Conditions - an Attempt toward Uniform Kinetic Modeling*. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 1985. **5**(3) (283-291).
220. Adjaye, J.D. and N.N. Bakhshi, *Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals I: Model compound studies and reaction pathways*. Biomass and Bioenergy, 1995. **8**(3) (131-149).
221. Adjaye, J.D. and N.N. Bakhshi, *Catalytic conversion of a biomass-derived oil to fuels and chemicals II: Chemical kinetics, parameter estimation and model predictions*. Biomass and Bioenergy, 1995. **8**(4) (265-277).
222. Basagiannis, A.C. and X.E. Verykios, *Steam reforming of the aqueous fraction of bio-oil over structured Ru/MgO/Al₂O₃ catalysts*. Catalysis Today, 2007. **127**(1-4) (256-264).
223. Galdamez, J.R., L. Garcia and R. Bilbao, *Hydrogen Production by Steam Reforming of Bio-Oil Using Coprecipitated Ni-Al Catalysts. Acetic Acid as a Model Compound*. Energy Fuels, 2005. **19**(3) (1133-1142).
224. Takanabe, K., K.-i. Aika, K. Seshan and L. Lefferts, *Sustainable hydrogen from bio-oil--Steam reforming of acetic acid as a model oxygenate*. Journal of Catalysis, 2004. **227**(1) (101-108).
225. Vagia, E.C. and A.A. Lemonidou, *Thermodynamic analysis of hydrogen production via autothermal steam reforming of selected components of aqueous bio-oil fraction*. International Journal of Hydrogen Energy, 2008. **33**(10) (2489-2500).
226. Wang, D., D. Montane and E. Chornet, *Catalytic steam reforming of biomass-derived oxygenates: acetic acid and hydroxyacetaldehyde*. Applied Catalysis A: General 1996. **143**: p. 245 (26).
227. Kechagiopoulos, P.N., S.S. Voutetakis, A.A. Lemonidou and I.A. Vasalos, *Hydrogen Production via Steam Reforming of the Aqueous Phase of Bio-Oil in a Fixed Bed Reactor*. Energy & Fuels, 2006. **20**(5) (2155-2163).
228. Yamazaki, T. and K. Matsuki, *Steam Reforming Reaction of Biomass-derived Substances over Nanoporous Ru/ZrO₂ Catalysts (Part 1) Steam Reforming Reaction of Acetic Acid*. Journal of the Japan Petroleum Institute, 2006. **49**(5) (246-255).
229. Branca, C. and C. DiBlasi, *Multistep Mechanism for the Devolatilization of Biomass Fast Pyrolysis Oils*. Ind. Eng. Chem. Res., 2006. **45**(17) (5891-5899).

230. DiBlasi, C., *Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis*. Progress in Energy and Combustion Science, 2007.
231. Swierczynski, D., C. Courson and A. Kiennemann, *Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2008. **47**: p. 508 (5).
232. Corella, J. and A. Sanz, *Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state*. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(9) (1021-1053).
233. Radmanesh, R. and J. VChaouki, *Biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor : experiments and modeling*. Aiche Journal, 2006. **52**(12) (4258-4272).
234. DF Fletcher, BS Haynes, F. Christo and S. Joseph, *A CFD based combustion model of an entrained flow biomass gasifier*. Applied Math Model 2000. **24**: p. 165 (165-182).
235. Mermoud, F., *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu, (in French)*, PhD Thesis, INPT, Toulouse, 2006.
236. Jones, W.P. and R.P. Lindstedt, *Global reaction schemes for hydrocarbon combustion*. Combustion and Flame, 1988. **73**(3) (233-249).
237. *National Institute of Standards and Technology - Online Database*. [cited 2009 Februar]; Available from: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
238. Laurendeau, N.M., *Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion*. Progress in Energy and Combustion Science, 1978. **4**(4) (221-270).
239. Patankar, S., *Numerical Heat transfer and Fluid Flows*. 1980, Washington DC: Hemisphere Publishing Corporation. 197.
240. Bolot, R., J. Li and C. Coddet. *Some keys advices for the modeling of plasma jets using Fluent*. in ITSC. 2005. Basel (Switzerland).
241. Midoux, N., *Mécanique et Rhéologie des fluides en Génie Chimique*. 3ème ed, ed. TEC&DOC. Vol. 1. 1993, Paris.
242. Meryl, B., G. David and G. Patrick, *Dispositif d'injection de charge liquide à mélanger / convertir au sein d'un dard plasma ou d'un flux gazeux*, CEA, Editor. 2007, En cours de publication: France.
243. Kuo, K., *Principles of Combustion*, ed. J. Wiley and Sons. 1986, New York.
244. Brothier, M., et al. *Proposal for a methodology of tar measurement in syngas flow*. in *15th European Biomass Conference & Exhibition*. 2007. Berlin, Germany: ETA-Florence.

245. Boissonnet, G., et al., *Gazéification de la biomasse pour la Synthèse et la Production de cArburants Renouvelables (GASPAR) - Rapport Final à T0 + 18mois*. ADEME, 2006: p. 67.
246. ECN and SenterNovem. *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*. 2005 [cited 17 Juillet 2009]; Available from: www.gasnet.uk.net.
247. Arthur, C.L. and J. Pawliszyn, *Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers*. Analytical Chemistry, 1990. **62**(19) (2145-2148).
248. Pellerin, F. and G. Burgot, *Microextraction en phase solide (SPME)* Techniques de l'Ingénieur, 2003. **P1430**.
249. LaVision. <http://www.lavision.de/>. 2008 [cited 2008 21th July].
250. Wagenaar, B.M., W. Prins and W.P.M. van Swaaij, *Pyrolysis of biomass in the rotating cone reactor: modelling and experimental justification*. Chemical Engineering Science, 1994. **49**(24, Part 2) (5109-5126).
251. Oasmaa, A. and D. Meier, *Norms and standards for fast pyrolysis liquids: 1. Round robin test*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2005. **73**(2) (323-334).
252. Orfao, J.J.M., F.J.A. Antunes and J.L. Figueiredo, *Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials--three independent reactions model*. Fuel, 1999. **78**(3) (349-358).
253. van Rossum, G., S.R.A. Kersten and W.P.M. van Swaaij, *Catalytic and noncatalytic gasification of pyrolysis oil*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007. **46**(12) (3959-3967).
254. Onofri, F., *Etat de l'Art de la Granulométrie Laser en Mécanique des Fluides*, in *9e Congrès Francophone de Vélocimétrie Laser*. 2004: Bruxelles, Belgique.
255. Cressault, Y., *Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogène-cuivre*, (in French), Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2001.
256. Guénadou, D., H. Lorcet, S. Poulain and J. Peybernes. *Innovative Plasma Allothermal Process for Production of Lignocellulosic Bio-Fuel*. in *17th European Biomass Conference & Exhibition*. 2009. Hamburg, Germany.
257. Boulos, M., M. Ducos and P. Fauchais. *La technologie plasma et son potentiel pour le traitement des poudres*. [cited 2006 08/12/2006]; <http://perso.orange.fr/ffmateriaux/PMF2005/Pdf%20PMF2005/02%20Ducos.pdf>].

258. Evans, R.J. and T.A. Milne, *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. Fundamentals*. Energy Fuels, 1987. **1**(2) (123-137).
259. Evans, R.J. and T.A. Milne, *Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 2. Applications*. Energy Fuels, 1987. **1**(4) (311-319).
260. Lewis, N. and T. Lantzy, *Lignin in Adhesives. Introduction and Historical Perspectives*, in *Adhesives from Renewable Resources*, R. Hemingway, A. Conner and S. Branham, Editors. 1989, American Chemical Society: Washington, DC. p. 13-26.
261. Carraza, F., M. Rezende, V. Pasa and A. Lesa, *Fractionation of Wood Tar*, in *Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, A.V. Bridgwater, Editor. 1994, Blackie Academic and Professional London. p. 1465-1474.
262. Oasmaa, A. and D. Meier, *Characterisation, Analysis, Norms & Standards*, in *Fast Pyrolysis of Biomass : A Handbook*, A. Bridgwater, Editor. 2005, CPL Press: Berks (UK).
263. Padet, J., *Convection thermique et massique - Nombre de Nusselt* Techniques de l'ingénieur. Vol. BE 8206. 2005. 24.
264. Saadjan, E., *Phénomènes de transport et leur résolution numérique*. 2ème édition ed, ed. Polytechnica. Vol. 1. 1997, Paris (France). 394.
265. Deminsky, M., V. Jivotov, B. Potapkin and V. Rusanov, *Plasma-assisted production of hydrogen from hydrocarbons*. Pure and Applied Chemistry, 2002. **74**(3): p. 413 (8).
266. Salmon, A., Développement d'une méthode prédictive de calcul des enthalpies de formation en phase solide de molécules organiques - Application aux matériaux énergétiques, (*in French*), Ph D Thesis, Ecole des Mines de Paris, Paris, 2006.

Annexes

ANNEXE 1: Biomasse & Pyrolyse

La biomasse est constituée principalement de trois polymères organiques, riches en oxygène à fort poids moléculaire que sont l'hémicellulose, la cellulose et la lignine (cf. Figure 91).

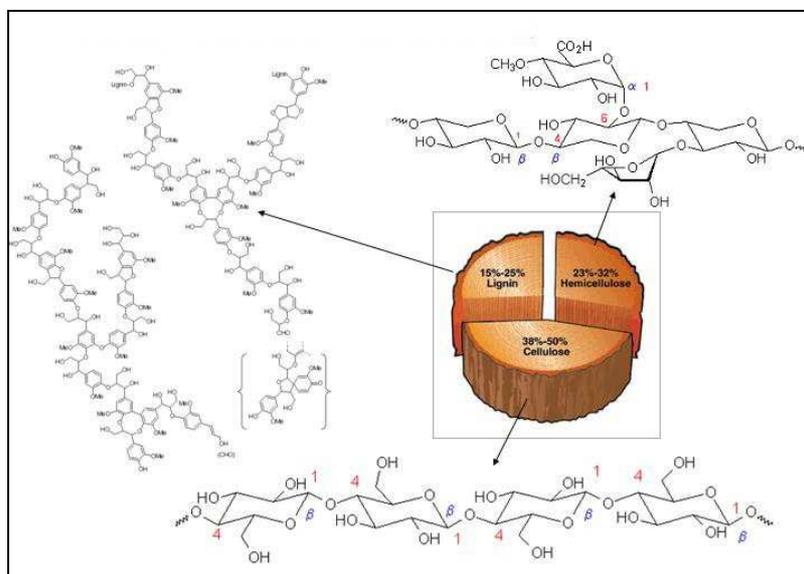


Figure 91 : Représentation schématique de la composition typique de bois

- L' hémicellulose est présente dans la biomasse à hauteur de 25 % en moyenne, pouvant atteindre dans le cas du bois 43 %. Elle est également appelée polyose et est constituée d'un mélange de différents polysaccharides (glucose, galactose...) polymérisés de plus faible degré de polymérisation que la cellulose (DP = 150).

La structure de l'hémicellulose est très variée et plus complexe que celle de la cellulose, car elle est constituée de nombreux sucres différents. Sa décomposition thermique a lieu vers 200-260 °C et conduit à la formation préférentielle de composés volatils tels que l'acide acétique, le méthanol et le furane.

- La cellulose est généralement le composé majoritaire de la biomasse (50 %). C'est un polymère linéaire à fort poids moléculaire. Il est constitué d'environ 5000 à 10000 unités de glucose. Sa dégradation a lieu entre 240 et 350 °C. La composition des produits de pyrolyse de la cellulose est complexe, le nombre d'espèces pouvant s'élever jusqu'à 150. Cependant, le levoglucosan, issu de la dépolymérisation des chaînes glucidiques est le produit majoritaire (> 60 wt%) lors de la pyrolyse de la cellulose pure. Bien que la cellulose soit le composant majoritaire de la biomasse et que la pyrolyse de cellulose pure conduise majoritairement au

levoglucosan, la pyrolyse de la biomasse entière conduit à des teneurs relativement faible en levoglucosan. D'après *Evans et Milne* [258], ce phénomène est lié à la présence de base, de type K_2CO_3 conduisant à la formation de composés carbonylés et de composés de type furanes. Aux vues de ces différentes études, on peut conclure que la pyrolyse flash de la cellulose conduit principalement à un composé caractéristique de la cellulose, le levoglucosan, des composés de type furannes, principalement : le furfural, le 5 hydroxyméthyl furfural et le 5-méthyl furfural et des composés carbonylés : l'acétol, l'hydroxyacétaldéhyde et l'acétaldéhyde.

- La lignine est le troisième composant de la biomasse. C'est un polymère réticulé tridimensionnel, riche en substance polyphénolique, qui se décompose vers 280 – 500 °C.

Sa décomposition thermique conduit à la formation de molécules de faible poids moléculaire comme l'acide acétique mais principalement à la formation de composés phénoliques sous forme de monomères et d'oligomères dont le poids moléculaire peut varier entre $\approx 100 - 1000$ Da. Ces derniers constituent la partie insoluble dans l'eau de l'huile de pyrolyse et aujourd'hui encore, cette fraction n'est pas complètement caractérisée.

Parmi les monomères, on peut distinguer les groupes suivants :

- Des monohydroxybenzènes ou phénols, tels que le phénol ; o,m,p-crésol ; diméthyl, triméthyl phénols...
- Des dihydroxybenzènes, des composés de type methoxyphénol ainsi que ses dérivés : guaiacol, vanillin, isoeugenol...
- Des trihydroxybenzènes, des composés de type diméthoxyphénols ou méthoxyhydroxy phénols et leurs dérivées (syringol).

La proportion de ces différents composés dépend notamment du type de biomasse considérée. Ainsi un bois « dur » aura tendance à former des phénols substitués par deux groupements méthoxy (syringol ≈ 55 %), tandis qu'un bois tendre donnera lieu à des phénols substitués éventuellement par un groupement méthoxy ou hydroxy. [259-261].

La décomposition de la lignine conduit également à la formation de substances toxiques, les HAP ainsi qu'à des composés hydrophobes, souvent désignés par la dénomination « *extractive class* », constitués par exemple d'acides gras. A noter que ces composés ne sont pas formés lors de la pyrolyse de la lignine pure [68].

ANNEXE 2 : Analyse quantitative des huiles de pyrolyse

Tableau 51 : Huile de pyrolyse – Composition Analyse chimique

Remarque : Seuls 25 à 40 % (massique sur base sèche) des constituants de la bio-huile peuvent être caractérisés par une méthode d'analyse basée sur la GC

Composés	[88]	[259]	[75]	[262]	[90]	[262]
Acides carboxylique						
- Acide formique	0,3 - 9,1		4,8	(M)	6 (90 %)	1 - 13,6
- Acide acétique	0,5 - 12		5,5	4 - 11 (M)		3,2 - 9
Esters < 1						
Alcools						
- Méthanol	0,4 - 2,4			≈ 0,4	1	≈ 0,9
- Ethanol	0,6 - 1,4					0
- Ethylène glycol	0,7 - 2,0					
Cétones						
- Acétone	2,8					0,05 - 0,18
Aldéhydes						
- Formaldéhyde	0,1 - 3,3		3,9	0,25 - 5 (M)		1,2 - 9,4
- Acétaldéhyde	0,1 - 8,5	x				0,2 - 1,7
- Glyoxal	0,9 - 4,6		2,5	≈ 1		0,9 - 2,1
Phénols						
- Phénol	0,1 - 3,8			0,14 - 0,26	0,56	0,04 - 0,15
- Guaiacol	0,1 - 1,1	x		0,17	3	0,1 - 0,5
- 4-méthylguaiacol	0,1 - 1,9	x		0,15		≈ 0,5
- Isoeugénol	0,1 - 7,2	x				≈ 0,35
- Eugénol	0,1 - 2,3					0,03 - 0,21
- 2,6 Dimethoxy phénol	0,7 - 4,8			0,3 - 1,8		
- Vanilline	0,1 - 1,1	x				0,2 - 0,3
Sucres						
- Levoglucosan	0,4 - 1,4	x	8,2	3 - 4 (≈ 100 %)		3,3 - 5,5 (75 - 100 %)
- Glucose	0,4 - 1,3					
- Fructose	0,7 - 2,9					
- Cellobiosan	0,6 - 3,2		2,5			
Furanes						
- Furfural	0,1 - 1,1			0,4 - 0,65		0,3 - 0,5
- 5-OH-méthyle-2-furfural	0,3 - 2,2	x				0,5
Composés Carbonylés						
- Hydroxyacetaldehyde	0,9 - 13	x	13,3	1,8 - 3	7	7 - 11
- Acétol	0,7 - 7,4	x	6,3	1,5 - 3,7	5	4 - 7
PAH < 0,01						

ANNEXE 3 : Calcul des temps caractéristiques

Pour l'ensemble des calculs, les propriétés d'un plasma d'argon à 5000K et de l'eau, de l'huile ou tout autre produit constitutif des gouttes à 293K, présentées respectivement dans les Tableau 52 et Tableau 53 ont été considérées.

Tableau 52 : Propriétés physico-chimiques du plasma considérées pour les calculs des temps caractéristiques

Propriétés	Symbole	Unité	Valeurs (5000K)
Masse volumique	ρ_g	kg.m^{-3}	$9,7.10^{-2}$
Viscosité dynamique	μ_g	$\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$1,72.10^{-4}$
Conductivité thermique	λ_g	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,28
Capacité calorifique massique	C_{p_g}	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	520

Tableau 53 : Propriétés physico-chimiques de l'huile de pyrolyse considérées pour les calculs des temps caractéristiques

Propriétés	Symbole	Unité	Valeurs (20°C)
Masse volumique (*)	ρ_l	kg.m^{-3}	1184,5
Viscosité cinématique (*)	ν_l	$\text{mm}^2.\text{s}^{-1}$	21,44
Tension de surface	σ_l	N.m^{-1}	$35,6.10^{-3}$
Conductivité thermique	λ_l	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	0,271
Capacité calorifique massique	c_{p_l}	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	3150

Pour le calcul des propriétés physico-chimiques au niveau du film, la température a été prise égale à la moyenne arithmétique de la température plasma et de la goutte (soit environ 2500K). Trois diamètres de gouttes et vitesses relatives ont été considérées à savoir (500 – 270 – 100 μm) et (200 – 500 – 1000 m.s^{-1}).

1. Injection

Pour estimer la vitesse à conférer au jet liquide pour assurer sa pénétration au sein du dard plasma, un calcul basé sur l'égalité des rapports des quantités de mouvement (cf. Equation II-17) a été réalisé. La vitesse à conférer au jet liquide doit être comprise entre environ 4,5 et 10 m.s^{-1} pour assurer la pénétration dans le dard plasma selon que l'on considère une vitesse de 500 ou 1000 m.s^{-1} pour l'écoulement plasma.

2. Mise à l'équilibre dynamique

Lorsque la goutte de liquide pénètre dans le milieu plasma, la vitesse relative entre les deux phases est considérable. Du fait des forces de traînée, la goutte est accélérée par le dard plasma. Il convient de s'interroger sur la durée de ce temps de mise à l'équilibre dynamique. En effet, c'est la vitesse relative entre la goutte et le plasma qui conditionne le phénomène sur la fragmentation.

On considère le cas très simple d'une particule accélérée par le milieu plasma à haute vitesse, où le nombre de Reynolds est faible. On néglige la force de pesanteur : la goutte est alors soumise uniquement à une force de traînée, de la forme $F_D = \frac{1}{2} \rho_c U_{rel}^2 C_D A$, où C_D correspond

au coefficient de traînée, égal à $C_D = \frac{24}{Re}$ pour des écoulements à faible Reynolds.

En réalisant un bilan de forces sur la goutte, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dv_l}{dt} + \frac{18\mu_g}{\rho_l d_p^2} v_l = \frac{18\mu_g}{\rho_l d_p^2} v_g \text{ qui fait apparaître un temps caractéristique, } \tau_{isov} = \frac{\rho_l d_p^2}{18\mu_g}.$$

Le temps de mise à l'équilibre dynamique, t_{isov} est égal à environ 5 fois ce temps caractéristique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 54.

Tableau 54 : Calcul du temps caractéristiques de mise à l'équilibre dynamique pour des gouttes d'eau et d'huile de pyrolyse

$d_{p,0}$ (μm)	τ_{isov} (s)	t_{isov} (s)
500	0,11	0,53
270	0,031	0,16
100	0,004	0,02

Pour une particule dont le diamètre est compris entre 500 et 100 μm , le temps de mise à l'équilibre dynamique de la particule avec le plasma est de l'ordre de la centaine de millisecondes.

3. Fragmentation Primaire

En utilisant les nombres de Weber liquide et gazeux caractéristiques des problèmes de fragmentation primaire, un calcul a été réalisé afin d'une part de déterminer le mode de fragmentation primaire prédominant dans notre étude et d'autre part afin d'estimer le temps

de fragmentation. La vitesse du jet liquide a été prise égale à la moyenne des deux vitesses limites déterminées précédemment (cf. 1), soit $7,25 \text{ m.s}^{-1}$.

Au vu des résultats présentés dans le Tableau 55, il semble difficile à ce niveau de l'étude de déterminer le mécanisme de fragmentation caractéristique de notre étude étant donné la forte dépendance du nombre de Weber gazeux en fonction de la vitesse plasma.

Tableau 55 : Calcul des nombres de Weber gazeux et liquide impliqués dans le mécanisme de fragmentation primaire d'un jet liquide d'huile

dp (μm)	We_g			We_l
	200 m.s^{-1}	500 m.s^{-1}	1000 m.s^{-1}	
500	54	341	1362	874
270	29	184	736	472
100	11	68	272	175

Cependant en considérant que le jet liquide est fragmenté dès sa rencontre avec le dard plasma, i.e. à une distance radiale égale au rayon de la torche R et non sur l'axe, la vitesse du plasma peut être estimée à une centaine de m.s^{-1} , soit un We_g et We_l compris respectivement entre 11 - 54 et 175 - 874 conduisant à un rapport des quantités de mouvement M de l'ordre de 16. A priori, le mécanisme de fragmentation primaire se rapprocherait donc d'un mécanisme en poche. En se basant, sur la corrélation de *Sallam et al* (cf. II.3.2), une estimation du temps de fragmentation primaire est proposée sur la Figure 92. Pour un injecteur de diamètre inférieur à $500 \mu\text{m}$, le temps de fragmentation est inférieur à 0,7 ms.

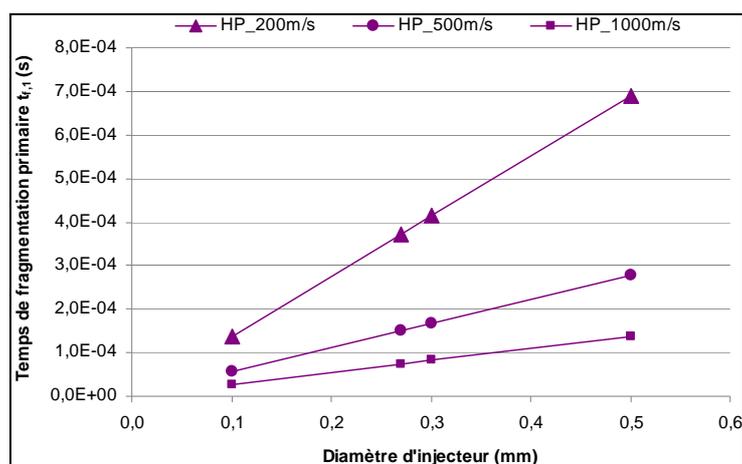


Figure 92 : Temps de fragmentation primaire d'un jet d'huile de pyrolyse en fonction du diamètre d'injecteur pour différentes vitesses relatives

4. Fragmentation Secondaire

Le calcul du temps de fragmentation secondaire repose sur les corrélations proposées par *Pilch et Erdmann* [162] et *Gelfand* [169] dans le cas de liquides visqueux ($Oh > 0.1$). Différents cas sont distingués selon la valeur du nombre de Weber (cf. Tableau 56) et font apparaître le temps caractéristique t^* (cf. Equation II-18).

Tableau 56 : Corrélations pour le calcul des temps de fragmentation secondaire

We	On	Corrélations
$12 \leq We \leq 18$	Oh < 0,1	$\frac{t_{f,2}}{t^*} = 6(We - 12)^{-0.25}$
$18 \leq We \leq 45$		$\frac{t_{f,2}}{t^*} = 2,45(We - 12)^{0.25}$
$45 \leq We \leq 351$		$\frac{t_{f,2}}{t^*} = 14,1(We - 12)^{-0.25}$
$351 \leq We \leq 2670$		$\frac{t_{f,2}}{t^*} = 0,766(We - 12)^{0.25}$
$We \geq 2670$		$\frac{t_{f,2}}{t^*} = 5,5$
$We \leq 228$	Oh > 0,1	$\frac{t_{f,2}}{t^*} = 4,5(1 + 1,2On^{0,74})$

Comme illustré sur la Figure 93, le temps caractéristique de fragmentation secondaire est compris entre 70 et 610µs, soit environ 1000 fois plus faible que le temps de mise à l'équilibre dynamique, calculé précédemment.

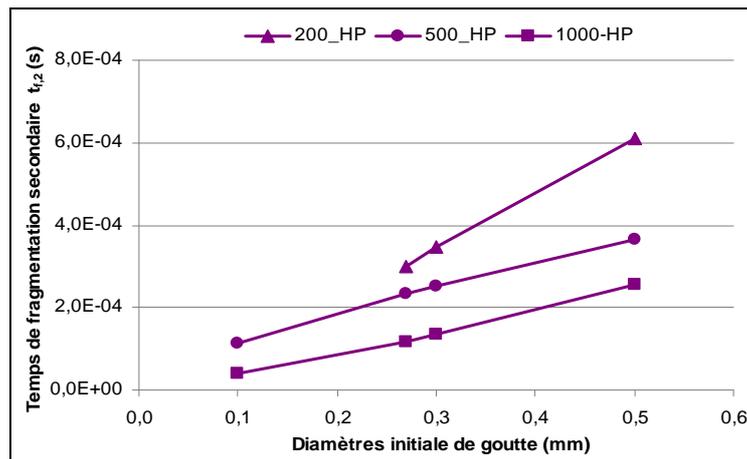


Figure 93 : Temps de fragmentation secondaire en fonction du diamètre initial de gouttes d'huile de pyrolyse pour différentes vitesses relatives

L'hypothèse selon laquelle la fragmentation secondaire a lieu à vitesse relative constante et égale à celle du plasma est donc validée. Le phénomène de fragmentation secondaire ne s'arrête que lorsque les gouttes ont un diamètre suffisamment faible pour être stabilisée par les forces de tension de surface.

Pour estimer le nombre de Weber, la vitesse axiale du jet plasma peut être considérée, soit une vitesse comprise entre 500 m.s^{-1} et 1000 m.s^{-1} au niveau du point d'injection (10 – 20 mm en aval de la sortie de tuyère). Le nombre de Weber est alors compris entre 68 – 1362 (cf. Tableau 55) correspondant à des mécanismes de type III, IV ou V (cf. Tableau 13).

Remarque : le nombre d'Ohnesorge est compris entre 0,1 et 0,4. Les forces visqueuses ne peuvent donc pas être négligées.

5. Transferts de chaleur

Afin d'estimer le coefficient de transfert thermique h_T , la corrélation de *Ranz-Marshall* [263] ainsi que des corrélations spécifiques au milieu plasma présentées au paragraphe II.4.2 ont été testées. La température du film a été considérée comme la moyenne arithmétique de la température plasma et de la température au niveau de la goutte, sauf pour la corrélation de *Vardelle et al* [191], où une intégration a été réalisée (cf. Tableau 15). Les résultats sont présentés sur la Figure 94 et illustrent bien la grande disparité des valeurs en fonction de la corrélation étudiée.

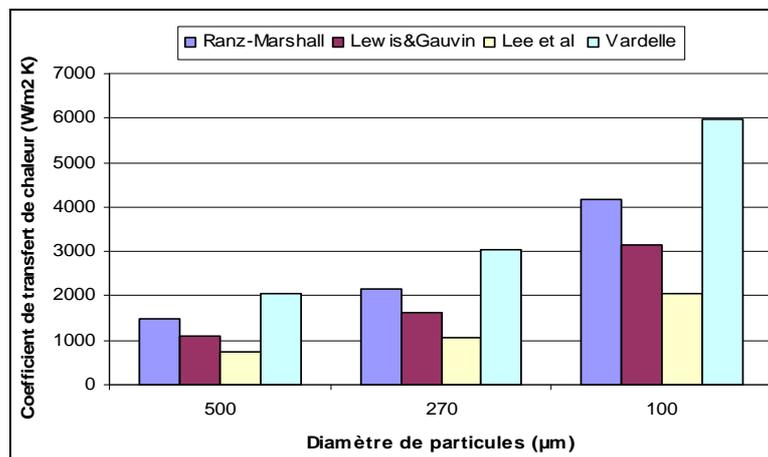


Figure 94 : Estimation du coefficient de transfert thermique pour des particules à 333K, plongées dans un plasma d'argon à 5000K

Par la suite, la corrélation classique de Ranz-Marshall a été utilisée pour estimer les temps caractéristiques de transfert de chaleur interne et externe (cf. Tableau 57), définis par les

rappports suivants [60]: $t_{cond,int} = \frac{\rho_p C_{p,p} d_p^2}{36\lambda_p}$ et $t_{conv,ext} = \frac{\rho_p C_{p,p} d_p}{6h_T}$

Les temps de conduction interne et de convection externe sont compris respectivement entre 4 - 96 ms et 4 - 109 ms.

Tableau 57 : Calcul du temps caractéristiques des transferts de chaleur pour une goutte d'huile de pyrolyse

dp ₀ (μm)	t _{conv,ext} (s)			t _{cond,int} (s)
	200 m.s ⁻¹	500 m.s ⁻¹	1000 m.s ⁻¹	
500	0,109	0,081	0,062	0,096
270	0,038	0,029	0,023	0,028
100	0,007	0,005	0,004	0,004

Remarque : Pour l'ensemble des calculs réalisés, le nombre de Biot s'étale entre 0,5 et 1,5 : la particule ne peut donc pas être considérée comme isotherme.

6. Transferts de matière

L'estimation du temps caractéristique des transferts de chaleur interne et externe a été réalisée

en s'appuyant sur les relations suivantes $t_{mass,int} = \frac{d_p^2}{36D_{AB}}$ et $t_{mass,ext} = \frac{\rho_l RT d_p}{6h_m P_{Ar} M_{Ar}}$ [60].

Ce calcul est rendu délicat car il nécessite la connaissance du coefficient de diffusion :

- (i) De l'espèce liquide considérée au sein de la goutte d'huile, estimé à partir de la relation de *Wilke et Chang* (cf. Equation VI-3), en considérant une solution méthanol-eau pour simuler la composition de la goutte,

$$D_{AB} (cm^2 .s^{-1}) = 7,4.10^{-8} \frac{(\phi M_B)^{0,5} T}{\mu \times V_A^{0,6}} \quad \text{Equation VI-3}$$

- (ii) Des composés volatils dans la couche limite gazeuse, estimé à partir de la théorie cinétique des gaz selon la formule de Chapman-Enskog (cf. Equation VI-4) à la température du film, en considérant du méthanol gazeux diffusant dans de l'argon.

$$D_{AB} (cm^2 .s^{-1}) = 0.0018583 \frac{\sqrt{T^3 \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_{D,AB}} \quad \text{Equation VI-4}$$

Où

D_{AB}	diffusivité du corps A dans le solvant B	$\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
P	Pression	atm
T	Température	K
M_i	Masse molaire du composé i	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
ϕ	Facteur d'association du solvant (=2.6 pour l'eau)	
μ	Viscosité dynamique	cP
V	Volume molaire	$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
σ_{AB}	Paramètre de collision	Å
$\Omega_{D,AB}$	Intégrale de collision.	

Les paramètres σ_{AB} et $\Omega_{D,AB}$ ont été calculés à partir des données tabulées dans l'ouvrage [264]. Les résultats sont présentés dans le Tableau 58. Les temps de transfert de matière par diffusion interne et convection externe sont respectivement inférieurs à 10 ms et compris entre 1,6 et 40 ms.

Tableau 58: Calcul des temps caractéristiques de transferts de matière

dp (μm)	$t_{\text{mass,ext}}$ (s)			$t_{\text{mass,int}}$ (s)
	$200 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	$1000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	
500	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$
270	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$
100	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$2,1 \cdot 10^{-3}$	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$

7. Cinétique réactionnelle

La difficulté de ce calcul repose sur le manque d'information relatif à la gazéification de biomasse en milieu plasma. A défaut de données pour la biomasse, une première estimation de ce temps caractéristique a été réalisée à partir des données cinétiques de craquage (réaction « monoconstituant ») [219] et de vaporéformage du méthane (réaction « bimoléculaire ») [265] en milieu plasma (cf. Tableau 59). Au travers de ce calcul, il s'agit de donner des tendances afin de comparer la cinétique réactionnelle par rapport aux autres processus. Le temps caractéristique de la cinétique est calculé comme l'inverse de la constante cinétique k et a été estimé inférieur à la milliseconde.

Tableau 59 : Estimation des temps de réaction de conversion du méthane par craquage [219] et vaporéformage [265]

	Craquage		Vaporéformage
T (K)	1780 *	3000 **	2800
k (s ⁻¹)	568	43580	
t _{CH₄} (s)	1,8.10 ⁻³	2,3.10 ⁻⁵	≈ 10 ⁻³

Mesures réalisées en *tube à choc et **jet plasma

ANNEXE 4 : Géométries et conditions aux limites des calculs numériques

Dans cette partie, les géométries et conditions aux limites associées utilisées dans les calculs numériques sont précisées. Au total, quatre géométries différentes ont été utilisées dans cette étude, relativement aux différents types d'essai expérimentaux réalisés. Elles sont présentées par la suite.

Les zones figurées en bleu, rouge et vert sur les Figure 95, Figure 96 et Figure 97 correspondent respectivement à des conditions d'entrée, de sortie et de parois.

1. Essais de gazéification

Ainsi, pour les essais de gazéification, le couple {Tuyère de torche A0025 + Réacteur de gazéification} est modélisé. Par la suite, ces deux géométries sont détaillées. Pour ce type de calcul, l'écoulement plasma a été modélisé selon le modèle PV.

- **Torche A0025**

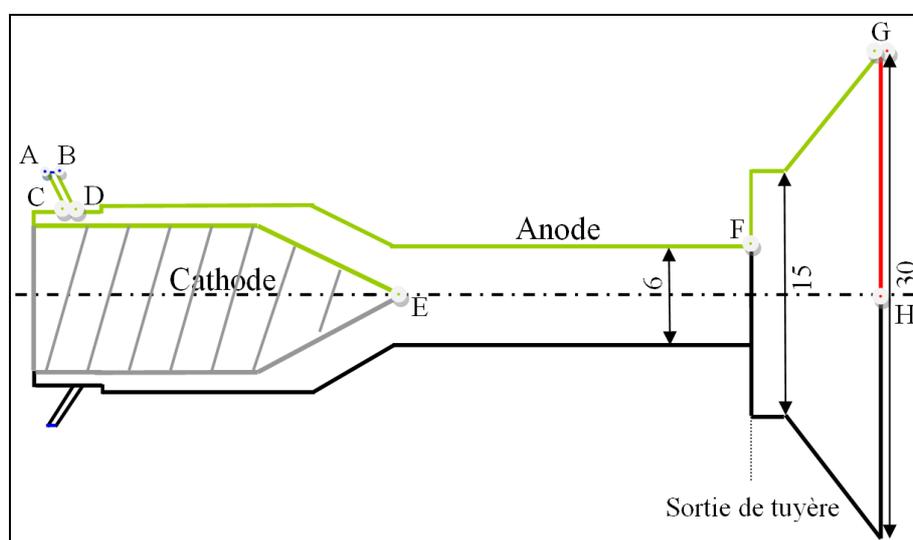


Figure 95 : Géométrie de la tuyère de la torche A0025

La géométrie ainsi que les conditions aux limites utilisées pour modéliser l'écoulement plasma par le modèle PV dans le cadre des essais de gazéification sont schématisées sur la Figure 95 et Tableau 60. Les températures en surface d'anode et de cathode ont été prises

égales à 700K. Certains auteurs [121] considèrent parfois la température de fusion du matériau. Cependant, cette condition a peu d'influence sur le calcul, les transferts thermiques plasma – mur étant gouvernés par le gradient de température ΔT entre le plasma et la paroi.

Tableau 60 : Conditions aux limites des calculs associés à la géométrie de la Figure 95

Limites	Zone	Type de conditions			
		Quantité de mouvement	T	Turbulence (k,ε)	Espèces
Entrée	[AB]	\dot{q} imposé Coordonnées $v_x,$ v_y	300 K	k et $\varepsilon=f(I, D_h)$ avec $I=5\%$, $D_h=5.10^{-4}m$	Aucun mélange gazeux considéré*
Sortie	[GH]	$P = P_{atm}$	300K	k et $\varepsilon=f(I, D_h)$ avec $I=5\%$, $D_h=0,03m$	
Mur Entrée	[AC]/[BD]	Frottement $v = 0$	500K	$k = 0, \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} = 0$	
Mur Torche Interne	[EF]		700K		
Mur Torche Externe	[FG]		500K		

* Une seule espèce « plasma » a été considérée pour les calculs dans la tuyère de torche

• Réacteur de gazéification

Une fois le modèle d'écoulement plasma caractérisé, les profils de vitesse et de température obtenus sont implantés en tant que conditions d'entrée pour calculer l'écoulement dans le réacteur de gazéification, intérêt de cette étude. La géométrie ainsi que les délimitations des conditions aux limites sont illustrée sur la Figure 96.

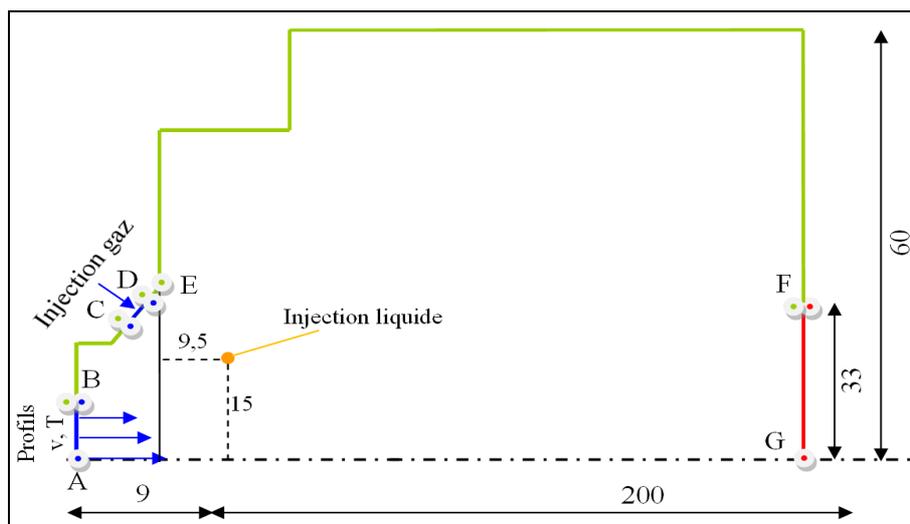


Figure 96 : Géométrie du réacteur de gazéification

Il est à noter que selon le calcul réalisé, une entrée supplémentaire, correspondant à l'injection externe des gaz secondaires (cf. zone [CD] sur la Figure 96) peut également être ajoutée. A défaut, cette zone est considérée comme une paroi et la zone BE possède alors les mêmes caractéristiques.

Tableau 61 : Conditions aux limites pour le réacteur de gazéification

Limites	Zone	Type de conditions			
		Quantité de mouvement	T	Turbulence (k,ε)	Espèces
Entrée	[AB]	\dot{q} imposé Profils* de v_x, v_y	Profils*	k et $\varepsilon=f(I, D_h)$ avec $I=5\%$, $D_h=6.10^{-3}m$	$Y_{plasma}=1$
Entrée secondaire	[CD]	\dot{q} imposé	T_{exp}	k et $\varepsilon=f(I, D_h)$ avec $I=5\%$, $D_h=2.10^{-5}m$	$Y_{plasma}=0$ $Y_{réactif}=1$
Sortie	[FG]	$P = P_{atm}$	600K	k et $\varepsilon=f(I, D_h)$ avec $I=5\%$, $D_h=0,066m$	$Y_i = f(exp)$
Mur Torche Externe	(BC, DE)	Frottement $v = 0$	600K	$k = 0, \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} = 0$	Flux nul
Mur Réacteur	EF				

* Les profils de v, T sont issus des calculs dans la tuyère

2. Essais hydrodynamiques

Pour les essais hydrodynamiques, visant à caractériser la fragmentation primaire et secondaire par le dard plasma, une autre géométrie a été utilisée. En effet, les essais expérimentaux ont été réalisés avec une torche commerciale Sulzer-Metco F4, à l'atmosphère afin de pouvoir mieux visualiser les phénomènes de fragmentation.

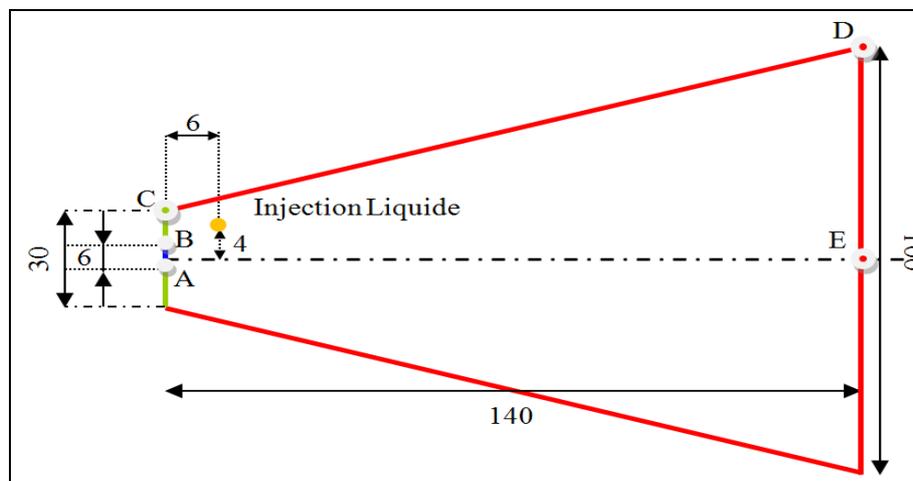


Figure 97 : Géométrie mise en œuvre pour la modélisation « hydrodynamique »

Dans ce cas, le modèle plasma P_VT a été utilisé en résolvant les bilans de masse (Equation II-6) et d'énergie (Equation II-7) en sortie de tuyère. Par conséquent seule la géométrie externe, relative au milieu ambiant est nécessaire. Celle-ci est illustrée sur la Figure 97.

Tableau 62 : Conditions aux limites associées à la Figure 97

Limites	Zone	Type de conditions			
		Quantité de mouvement	T	Turbulence (k,ε)	Espèces
Entrée	[AB]	\dot{q} imposé Profils* de v_x, v_y	Profil*	k et $\varepsilon=f(I, D_h)$ avec $I=5\%$, $D_h=6.10^{-3}m$	$Y_{plasma}=1$
Sortie	[CD]	$P = P_{atm}$	300K	$k=f(I)$ et $\varepsilon=f(k, \frac{\mu_t}{\mu})$ avec $I=5\%$, $\frac{\mu_t}{\mu}=5\%$	$Y_{air}=1$
Sortie	[FG]	$P = P_{atm}$	600K	$k=f(I)$ et $\varepsilon=f(k, \frac{\mu_t}{\mu})$ avec $I=5\%$, $\frac{\mu_t}{\mu}=5\%$	$Y_{air}=1$
Mur Torche	[BC]	Frottement $v = 0$	500K	$k = 0, \frac{\partial \varepsilon}{\partial n} = 0$	Flux nul

ANNEXE 5 : Principes et caractéristiques des méthodes d'échantillonnages et d'analyses utilisés dans cette étude

1. La SPME

Le principe de concentration par SPME repose sur l'extraction de composés chimiques sur une phase polymérique supportée par une fibre en silice. La nature de la phase détermine la sélectivité vis-à-vis des composés polaires ou apolaires. Les goudrons étant des composés non polaires, la phase apolaire PDMS (PolyDiMethylSiloxane) est généralement utilisée.

Les avantages de cette technique pour l'analyse de goudrons résident (i) dans l'absence totale de solvants, l'échantillon étant désorbé thermiquement dans l'injecteur de GCMS et (ii) dans les limites basses de détection pouvant être atteintes.

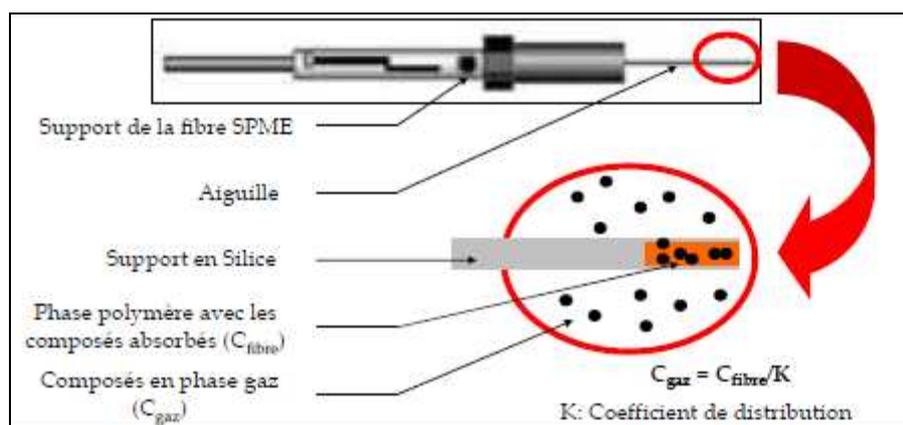


Figure 98 : Illustration du schéma de principe de l'échantillonnage par SPME

Cette méthode d'échantillonnage peut être utilisée : (i) soit en mode dynamique, un flux gazeux circulant de façon permanente au travers de l'ampoule dans laquelle est plongée la fibre ; (ii) soit en mode statique. Dans ce cas, l'ampoule, sous vide est remplie préalablement d'un volume gazeux d'échantillon. La fibre est ensuite plongée dans ce volume hermétiquement clos au moyen de deux vannes de part et d'autre de l'ampoule. Par la suite, dans le cadre de cette étude, le contenu de la fibre est désorbé puis analysé par GCMS dont le fonctionnement est décrit par la suite (cf. §2). Les conditions opératoires d'échantillonnage mises en œuvre sont rassemblées dans le Tableau 63. Elles sont tirées des travaux de *Brothier et al* [244, 245].

Tableau 63 : Conditions opératoires retenues pour l'échantillonnage des goudrons par SPME

Conditions	Choix	Explication
Type de Fibre	PDMS	Limitation des compétitions inter-espèces car le phénomène de pré-concentration est régi par l'absorption
Epaisseur	100µm	Permet d'accéder à une plus grande sensibilité
Température d'échantillonnage	50°C	Limite les problèmes d'adsorption sur les parois Gamme de concentration acceptable ($\approx 0,02 \text{ mg.Nm}^{-3}$)
Temps d'échantillonnage	60min	Equilibre d'adsorption atteint pour le fluorène (goudron lourd)

2. GC/MS

Un chromatographe gaz couplé à un spectre de masse a été utilisé afin de caractériser (i) les goudrons échantillonnés sur les fibres SPME après chaque essai ainsi que (ii) les familles chimiques obtenues lors de l'extraction de la bio-huile par les solvants. Le principe ainsi que les caractéristiques de ces deux appareils sont présentés par la suite. Un schéma du couplage GC/MS est présenté sur la Figure 99.

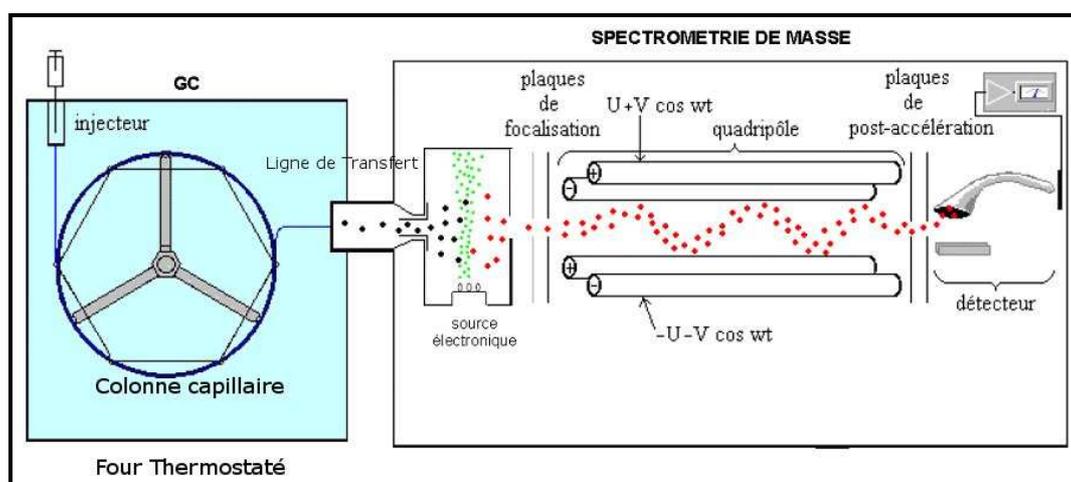


Figure 99 : Schéma du principe de fonctionnement d'un couplage GC/MS

- **Chromatographie en phase gazeuse**

La chromatographie en phase gazeuse est une technique de séparation non destructive. Elle est réservée à l'analyse de composés relativement volatils et thermiquement stables. Son principe repose sur la distribution des molécules contenues dans l'échantillon entre une phase mobile gaz et une phase stationnaire à l'intérieur d'une colonne capillaire et cela en fonction de l'affinité vis-à-vis de chacune de ces deux phases. La Chromatographie en Phase Gazeuse

peut être compartimentée en trois parties : (i) l'injecteur chauffé, où l'échantillon est introduit au travers d'un septum en élastomère, dans la chambre de vaporisation soit à l'aide d'une micro-seringue dans le cas d'un échantillon liquide, soit directement à l'aide du support SPME dans le cas d'un échantillon de goudrons. La température de l'injecteur est déterminée de telle sorte à vaporiser l'ensemble des composés contenus dans l'échantillon. Les composés sont ensuite entraînés par le gaz vecteur (Hélium, Argon, Azote...). (ii) La colonne. De nos jours, les colonnes utilisées en GC-MS sont des colonnes dites "capillaires", constituées d'un tube de silice fondue dont la paroi interne est couverte d'un film chimique nommé "phase stationnaire". Les dimensions caractéristiques sont la longueur (10-100m), le diamètre interne (100-500 μ m) et l'épaisseur de la phase stationnaire (0,1-5 μ m). Elle est balayée par le gaz vecteur et les analytes étudiés sont séparés en fonction de leur capacité d'interaction avec la phase stationnaire de la colonne. La colonne est placée dans un four thermostaté. (iii) Le détecteur, situé en sortie de colonne, permet de donner un signal. Il existe des détecteurs universels (type catharomètre, détecteur à ionisation de flammes FID, Spectromètre de Masse MS) et spécifiques à certaines familles de composés (thermo-ionique, photomètre de flamme...). Dans cette étude un MS est utilisé comme détecteur. Son fonctionnement est présenté par la suite.

- **Spectromètre de masse (MS)**

Le spectromètre de masse permet dans le cas du couplage avec le chromatographe d'analyser en continu la composition de l'éluat quittant la colonne chromatographique.

Il se compose dans le cadre de cette étude (i) d'une chambre d'ionisation dans laquelle les analytes contenus dans l'échantillon sont bombardés par un faisceau d'électrons d'énergie élevée (70eV). Ce mode d'ionisation est dit à impact électronique et conduit à la formation d'ions positifs qui sont ensuite repoussés vers la sortie de la chambre d'ionisation et focalisés en un faisceau rectiligne. (ii) Celui-ci rentre alors dans le (ii) filtre massique ou quadripôle constitué de quatre barres parallèles entre lesquelles un courant continu et un courant alternatif sont appliqués. Selon les valeurs du rapport masse/charge (m/z) des ions et des courants appliqués, certains ont une trajectoire oscillante leur permettant de traverser le quadripôle, d'autres sont éjectés. Un tel analyseur permet une grande vitesse de balayage du rapport m/z , propriété recherchée en couplage avec un chromatographe. Le faisceau d'ions ayant traversé l'analyseur de masse, est récupéré par (iii) le détecteur. Celui-ci est constitué d'une dynode de conversion sur laquelle les ions vont venir frapper la surface, générant des

électrons puis des photons détectés par le photomultiplicateur. Le signal obtenu est amplifié, digitalisé et lu.

Ce type de spectromètre est équipé d'un système de pompage assurant un vide de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mbar. La qualité du vide est un facteur déterminant pour l'analyse. Il s'agit d'évacuer les molécules résiduelles telles que l'azote, l'oxygène et l'eau atmosphériques ainsi que les molécules éluées du chromatographe qui, pour la plupart, n'auront pas été ionisées et qui pourraient polluer le spectromètre de masse. Il s'agit également de garantir le bon fonctionnement du filament et du multiplicateur d'électrons qui sont fragilisés par une pression trop élevée.

- **Caractéristiques de l'appareil**

Pour l'appareil utilisé, le système d'analyse est constitué :

- D'une bouteille de gaz vecteur, l'hélium, équipé d'un manodétendeur afin de régler la pression d'entrée à 5 bar,
- Du chromatographe en phase gazeuse Clarus500GC de la marque Perkin-Elmer. Celui-ci est équipé d'une colonne capillaire apolaire Elite-5MS de 30m de longueur \times 0,25mm de diamètre intérieur \times 0,25 μ m d'épaisseur de phase stationnaire. L'injecteur, balayé par un débit d'hélium de 1 ml. min⁻¹ pour l'ensemble des analyses, est chauffé entre 250 et 300°C selon les analyses réalisées,
- Couplé à un spectromètre de masse 600S de la marque Perkin-Elmer. Le vide, compris entre 1 et 5.10⁻³ mbar est réalisé à l'aide d'une turbopompe à palettes Edward RV3. La ligne de transfert entre le GC et le MS est chauffée à une température au moins égale à la température de l'injecteur,
- D'un ordinateur équipé du logiciel Turbomass.

3. Le Micro-GC

- **Principe**

Le fonctionnement du micro-GC repose sur le même principe que la chromatographie en phase gazeuse, à savoir la séparation des composés d'un mélange gazeux en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire de la colonne. Chaque colonne chromatographique est

couplée à un détecteur de type catharomètre appelé encore détecteur à conductivité thermique (TCD).

- **Caractéristiques**

Dans cette étude, le système chromatographique est constitué de : (i) de deux bouteilles de gaz vecteurs (argon et hélium), équipées de manodétendeurs. La pression en entrée est réglée à 5bar. (ii) D'un ordinateur équipé du logiciel de commande CP-Maître Elite et (iii) du Micro-GC CP4900 de la marque *Varian*, constitué des éléments suivants :

- D'une commande électronique de contrôle de gaz qui permet de faire circuler le gaz sous une pression constante et programmée et assure ainsi un débit continu,
- D'un injecteur avec une boucle d'injection de 10 μ l,
- De deux modules analytiques chacun de ces modules étant à lui seul un CPG constitué de colonne(s) et d'un détecteur. Le premier module est équipé de deux colonnes en série balayées à l'argon; (i) la première est une colonne capillaire Molsieve 5Å à phase tamis moléculaire permettant la séparation entre le CO₂ et les autres gaz contenus dans l'échantillon. (ii) la seconde colonne est un tamis moléculaire qui permet de séparer les gaz permanents dans l'ordre de sortie suivant: H₂, O₂, N₂, CH₄, CO.

Le deuxième module, dont le gaz vecteur est l'hélium contient une colonne Hayesep A composée d'un polymère poreux, le divinylbenzène (température maximale 160 °C) qui permet de séparer dans l'ordre suivant, le pic de composite correspondant à un ensemble de composés tels que N₂, H₂ puis le CH₄, CO₂ et les hydrocarbures tel que C₃H₈.

4. Analyse thermogravimétrique

- **Principe**

Le principe de l'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer en continu la perte de masse d'un échantillon pendant qu'il subit une augmentation de température. Dans le cas d'échantillons volatils balayés par un gaz inerte tel que l'azote, cette mesure permet de caractériser l'évaporation de l'échantillon en termes de vitesse d'évaporation et de résidus carbonés. Le résultat brut d'un essai d'ATG donne la perte de masse de l'échantillon en

fonction de la température (courbe TG). La dérivée de cette courbe traduit la vitesse de d'évaporation (courbe DTG).

Etant les faibles quantités de matière mises en jeu, ce type d'appareil dispose d'une balance de haute précision (10^{-4} mg) constituée d'un fléau en position horizontale. La variation de masse est déterminée en mesurant la force ou plus exactement le courant nécessaire pour maintenir cette position d'équilibre à l'aide d'électroaimants. L'appareil se compose typiquement d'un système de microbalance, d'une enceinte étanche permettant de contrôler l'atmosphère de l'échantillon, d'un four permettant de gérer la température, d'un système de refroidissement et d'un thermocouple pour mesurer la température. Une représentation de ce type d'appareil est présentée sur la Figure 100.

- **Caractéristiques**

Dans cette étude, le système thermogravimétrique est un four ATG92 Setaram. Le dispositif expérimental est constitué :

- Deux bouteilles de gaz. L'une contient de l'azote, servant de gaz de balayage pour générer une atmosphère inerte dans l'enceinte étanche. Les essais ont en effet été réalisés dans une atmosphère inerte (N_2) pour éviter toute réaction hétérogène avec le résidu carboné. La pression dans le four est de 1,5 bars, ce qui correspond à un débit volumique d'azote d'environ 6 l.h^{-1} , mesuré au moyen d'un débitmètre à bille Showrate. L'autre est composé d'argon, utilisé comme gaz de protection de la résistance chauffante,
- D'un four de forme cylindrique alimenté par une résistance chauffante isolée par un manchon en graphite. La nacelle en platine, de 0,5cm de diamètre, contenant l'échantillon est placée dans la partie isotherme du four. La régulation de la température au sein du four est pilotée via un thermocouple placé à l'aide d'un contrôleur PID,
- D'une microbalance de précision (10^{-4} mg),
- D'un circuit de refroidissement du four alimenté en eau industrielle.

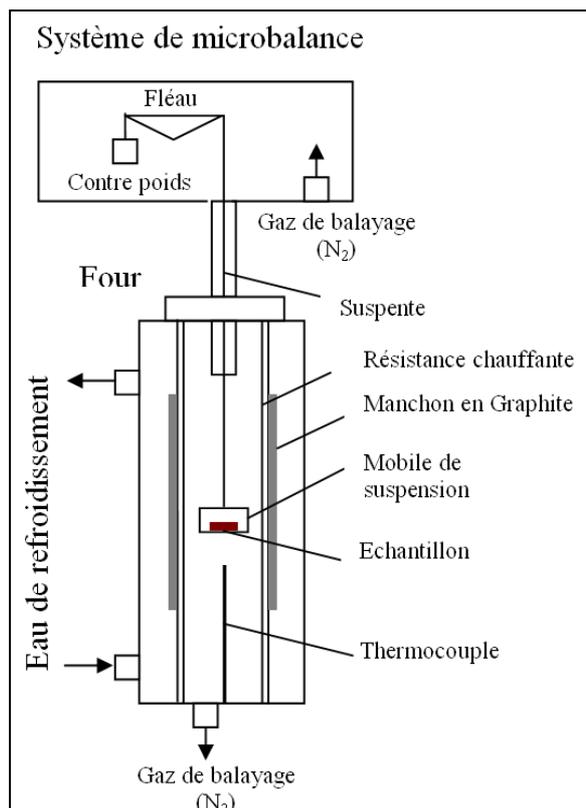


Figure 100 : Représentation schématique de l'ATG Setaram 92

- **Réalisation d'un essai**

Chaque essai est précédé d'une période d'inertage du four à l'azote d'environ 1h30 pour éviter les réactions secondaires de gazéification du résidu carboné avec l'oxygène et le CO₂ de l'air. Durant cette période, on note une perte de masse systématique de l'échantillon due à l'évaporation des espèces les plus volatiles (acide acétique, méthanol, acétone etc...) prise en compte dans l'ensemble des calculs. En fonction de la nature de l'échantillon, la température d'inertage est différente. Pour l'huile, celle-ci est réalisée à 20°C tandis que dans le cas des fractions chimiques, l'inertage du four est réalisé à une température proche de la température d'ébullition du solvant utilisé pour son extraction. Les programmes thermiques mis en œuvre sont schématisés sur les Figure 101 et Figure 102. Chaque essai a été réalisé à minima deux fois pour s'assurer de sa répétabilité.

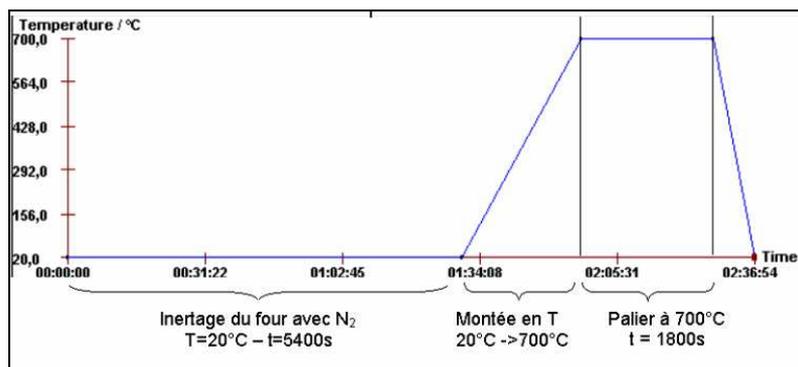


Figure 101 : Programme thermique - Essais Huile de pyrolyse

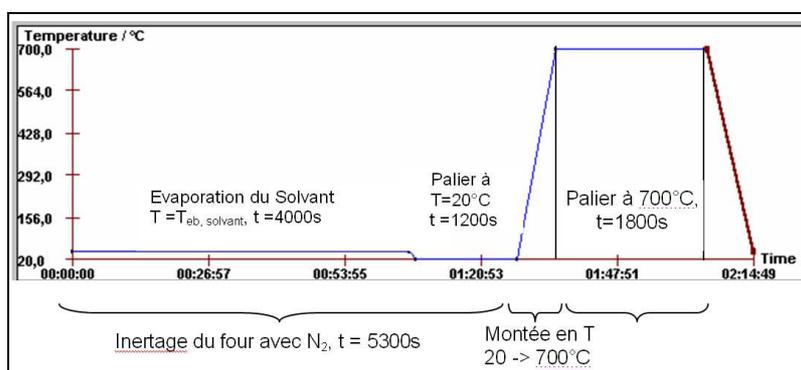


Figure 102 : Programme thermique - Essais Famille chimiques (ex : PNSESD)

5. Calorimètre de combustion isopéribole

• Principe

Un calorimètre de combustion permet de déterminer le pouvoir calorifique supérieur d'un échantillon en réalisant une réaction de combustion dans une enceinte fermée. La réaction est conduite avec un excès d'oxygène pur ($P_{O_2} \approx 30\text{bar}$), afin que la réaction de combustion soit la plus totale possible (cf. Equation VI-5) Un système de mise à feu permet d'initier la réaction.



En mesurant l'élévation de température au sein du système à l'aide d'un thermocouple, il est alors possible de remonter, connaissant la masse de l'échantillon à la quantité d'énergie dégagée lors de la combustion par unité de masse d'échantillon, soit au PCS

• Caractéristiques de l'appareil

L'appareil utilisé dans cette étude est un calorimètre PAAR 6200 isopéribole. Il est constitué :

- D'une bouteille d'oxygène de pureté 99.5 % pourvu d'un manomètre permettant de régler la pression dans la bombe calorimétrique à 30 bar,

D'une bombe calorimétrique en inox résistante à la présence d'espèces halogénées. Une quantité d'échantillon correspondant à environ 26 - 27 MJ.kg⁻¹, pesée sur une balance de précision à 10⁻⁴g, est introduit dans la bombe dans un creuset en inox. En effet, il est préférable de travailler avec des quantités de matière dont la combustion génère une énergie du même ordre de grandeur que celle de l'étalon (1g d'acide benzoïque, PCI ≈ 26,454 kJ.g⁻¹).

- Un fil métallique d'une longueur d'environ 10 cm permet de faire contact entre les deux électrodes et l'échantillon pour initier la mise à feu,
- D'un seau en inox rempli de 2000g ±0,1 d'eau distillée,
- De l'enveloppe du calorimètre maintenue à 30°C en permanence via un système de circulation d'eau. En effet, le calorimètre utilisé dans cette étude est dit isopéribole. Ainsi la température de l'enveloppe externe est contrôlée et maintenue constante durant toute l'expérience, tandis que la température de l'eau contenue dans le seau augmente au cours de la mesure du fait de la réaction de combustion.

• Equations

Le système n'échangeant pas d'énergie avec le système extérieur, le bilan énergétique au niveau du système calorimétrique s'écrit selon l'Equation VI-6 et permet de déterminer l'énergie dégagée au cours de la combustion E_{comb} .

$$E_{comb} + (m_{eau} \times C_{p,eau} + m_{cal} \times C_{v,cal}) \times \Delta T = 0 \quad \text{Equation VI-6}$$

Où E_{comb} correspond à l'énergie dégagée lors de la combustion de l'échantillon (J), c'est-à-dire le pouvoir calorifique supérieur de l'échantillon PCS, $C_{p,eau}$ et $C_{v,cal}$ sont les capacités calorifiques massiques à pression constante de l'eau et à volume constant du système calorimétrique (J.kg⁻¹.K⁻¹), ΔT correspond à l'élévation de la température dans le système calorimétrique. Un étalonnage préalable avec de l'acide benzoïque permet de calibrer l'appareil et caractériser ainsi le terme $C_{v,cal}$.

Connaissant la chaleur dégagée lors de la réaction de combustion généralisée (cf. Equation VI-5), qui correspond par définition au PCS, il est alors possible de déterminer l'enthalpie de formation d'un composé inconnu en utilisant l'Equation VI-7 à l'Equation VI-9.

$$\Delta H_{m,R} = \Delta U_{m,R} + \Delta(PV) = \frac{M_{éch}}{m_{éch}} \times E_{comb} + \Delta nRT, \text{ Avec } \Delta n = \frac{y}{4} + \frac{z}{2} \quad \text{Equation VI-7}$$

$$H_{f,C_xH_yO_z}(T) = xH_{f,CO_2,g}(T) + \frac{y}{2}H_{f,H_2O,l}(T) - \Delta H_{m,R}(T) \quad \text{Equation VI-8}$$

$$H_{f,C_xH_yO_z}^{\circ} = H_{f,C_xH_yO_z}(T) + C_{p,C_xH_yO_z} \times \Delta T \times M_{éch} \quad \text{Equation VI-9}$$

Selon *Salmon* [266], la correction de l'état standard ne représente que 1% de l'énergie de combustion mesurée et est par conséquent négligée dans les présents calculs. En effet, le but de cette étude n'étant pas de calculer au plus près l'enthalpie de formation mais de proposer une méthode simple pour comparer les enthalpies des bio-huile modèles et réelles entre elles.

6. Caractérisation des propriétés physico-chimiques

La caractérisation des propriétés physico-chimiques des huiles de pyrolyse modèles a été réalisée :

- Pour la masse volumique : selon une méthode simple, basée sur la pesée d'un volume connu de la solution à analyser, en utilisant une balance de précision (10^{-4} g) et une éprouvette graduée à température ambiante (20°C),
- Pour la viscosité : le viscosimètre rotatif ViscoStar Plus R de la marque Fungilab a été utilisé. Un adaptateur permet la mise en œuvre de petite quantité de liquide (≈ 20 mL). Son fonctionnement repose sur l'entraînement d'un cylindre plein, animé d'une vitesse constante et immergé dans le liquide à analyser. Pour une vitesse de rotation donnée, la mesure du couple nécessaire à l'entraînement du cylindre, fonction des forces de cisaillement, permet de déterminer la viscosité dynamique,
- Pour la tension de surface : la mesure a été réalisée au moyen d'un tensiomètre CSC-DUNOUY utilisant la technique de l'anneau. Elle consiste à retirer un anneau en platine d'un bain de l'échantillon liquide et à mesurer la force requise pour cette opération.

Les méthodes de mesure de la masse volumique et de la tension de surface ont été validées avec de l'eau distillée, pour lesquelles l'écart expérience – données tabulées est inférieur à respectivement 1 et 3%. Pour la viscosité, ne disposant pas d'étalon dans la gamme de mesure basse de l'appareil (≈ 20 mPa.s), la mesure a été réalisée avec de l'eugénol (8,2mPa.s) mais conduit à un écart de 7%. Le constructeur indique une précision de $\pm 1\%$.

ANNEXE 6 : Détermination des incertitudes relatives aux essais de gazéification

Tableau 64 : Incertitudes sur les mesures expérimentales réalisées sur le pilote BIOMAP

Mesures réalisées	Notation	Unité	Moyens de mesure	Incertitude relative $\frac{\Delta X}{X}$ (%) ou absolue ΔX
ENTREE				
Mesures relatives au plasma				
- Débit du gaz plasmagène i	$Q_{\text{plasma},i}$	Nl.min ⁻¹	Débitmètre	± 1%
- Tension d'arc	U	V	Lecture directe sur redresseur	± 2,5
- Intensité du courant d'arc	I	A	Lecture directe sur redresseur	± 2,5
- Débit d'eau de refroidissement de la torche	$Q_{\text{plasma},\text{eau}}$	L.min ⁻¹	Débitmètre	± 0,5
- Température de l'eau de refroidissement	T_e, T_s	K		± 0,1
Réactifs – Configuration gazeuse				
- Débit de CH ₄	Q_{CH_4}	Nl.min ⁻¹	Débitmètre	± 1%
- Débit de vapeur d'eau	$q_{\text{H}_2\text{O}}$		Débitmètre	± 2%
Réactifs – Configuration liquide				
- Temps de l'essai	$t_{\text{réactifs}}$	s	Chronomètre	± 1 s
REACTEUR				
- Température dans le réacteur (Zone plasma- 1, Zone refroidie haute-2 et basse-3)	$T_{\text{réact},1,2\text{ou},3}$	K	Thermocouple	± 0,1

Mesures réalisées	Notation	Unité	Moyens de mesure	Incertitude relative $\frac{\Delta X}{X}$ (%) ou absolue ΔX
SORTIE				
- Débit total de gaz	$q_{TOT,s}$	$kg \cdot h^{-1}$	Débitmètre Coriolis	$\pm 0,35\%$
- Pourcentage volumique des gaz permanents (H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ et C ₃ H ₈)	xi	Sans	Micro-GC	5%
- Masse de suies	m_{suie}	g	Pesée	$\pm 1 \cdot 10^{-4}g$
- Débit du flux gazeux prélevé pour la mesure de suie	Q_{suie}	$L \cdot h^{-1}$	Débitmètre	
- Temps de prélèvement des suies	t_{suie}	s	Chronomètre	$\pm 1 s$
- Masse de matières condensables dans les dévésiculeurs	m_{GCond}	g	Pesée	$\pm 0,1g$

ANNEXE 7 : Composition chimique de l'huile de pyrolyse

Les résultats des analyses GCMS réalisées sur les différentes familles de l'huile de pyrolyse sont présentés dans ce chapitre. Le programme thermique associé à ces analyses est décrit dans le Tableau 65.

Tableau 65 : Programme thermique associé aux analyses GCMS des familles extraites de l'huile de pyrolyse

Type	T ₀ (°C)	T _f (°C)	Durée (min)	Vitesse de chauffe (°C.min ⁻¹)
Isotherme	60 40*	60 40*	10	0
Rampe	60	100		5
Isotherme	100	100	5	0
Rampe	100	290		10
Isotherme	290	290	15	

* Pour les analyses de l'espace de tête (cf. Tableau 67)

Tableau 66 : Molécules majoritaires identifiées et leur point d'ébullition pour les fractions chimiques de l'huile

Familles	Molécules	Formule / N° CAS	Teb (°C)
1. Composés polaires volatils (Teb <160°C)	Ethyl Acetate	141-78-6	77
	2(5H)-Furanone	C ₄ H ₄ O ₂ / 497-23-4	87
	Propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂ / 79-09-4	141
	3-Furaldehyde	C ₅ H ₄ O ₂ / 498-60-2	144
	2-Furanmethanol	C ₅ H ₆ O ₂ / 98-00-0	157
	2 -Cyclopenten-1-one 3 methyl	C ₆ H ₈ O / 2758-18-1	158
	2-Cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl-	C ₆ H ₈ O / 80-71-7	158
	2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	C ₆ H ₈ O / 1120-73-6	160
	Furfural	C ₅ H ₄ O ₂ / 98-01-1	161
2. Composés Phénoliques substitués + Benzene-diol (180 < Teb <300°C)	Phenol	C ₆ H ₆ O / 108-95-2	182
	Phenol, 2-methyl	C ₇ H ₈ O / 95-48-7	191
	Phenol, 4-methyl	C ₇ H ₈ O / 106-44-5	202
	Phenol, 2-methoxy	C ₇ H ₈ O ₂ / 90-05-1	205
	Phenol, 2-methoxy-4-methyl-	C ₈ H ₁₀ O ₂ / 93-51-6	221
	1,2 Benzediol, 3-methyl	C ₇ H ₈ O ₂ / 488-17-5	241
	1,2-Benzenediol	C ₆ H ₆ O ₂ / 120-80-9	245
	Eugenol	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ / 97-53-0	253

Familles	Molécules	Formule / N° CAS	Teb (°C)
	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ / 97-54-1	267
	Phenol, 2,6-dimethoxy	C ₈ H ₁₀ O ₃ / 91-10-1	261
	Phenol, 2-methoxy-3-(2-propenyl)	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ / 1941-12-4	≈ 270
	Phenol, 2-methoxy-4-(1-propenyl)-, (Z)-	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ / 5912-86-7	
	Ethanone, 1(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	C ₉ H ₁₀ O ₃ / 498-02-2	297
	4-hydroxy-2-methoxycinnamaldehyde	C ₁₀ H ₁₀ O ₃ / 127321-19-1	
3. Composés polaires non volatils	Non détectables par GC/MS - Issus de la dégradation de la lignine		
4. Sucres	1,6-β-D-anhydroglucopyranose	C ₆ H ₁₀ O ₅ / 498-07-7	
5. Composés apolaires volatils (Teb <140°C)	p-Xylene	C ₈ H ₁₀ / 106-42-3	138
	Benzene, 1,3-dimethyl-	C ₈ H ₁₀ / 108-38-3	139
6. Extractifs	Azulene ou Naphtalene	C ₁₀ H ₈ / 275-51-4 C ₁₀ H ₈ / 91-20-3	242 220
	1,2,4-Trimethoxybenzene	C ₉ H ₁₂ O ₃ / 135-77-3	247
	Hexadecanoic acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂ / 57-10-3	340
	9,12,15-Octadecatrienoic acid	Non défini	
	10,11-Dihydro-10-hydroxy-2,3-dimethoxydibenz(b,f)oxepin	23396-52-3	
7. Composés apolaires non volatils	Non détectables par GC/MS – Issus de la dégradation de la lignine		

Des analyses GCMS complémentaires, réalisées par SPME en espace de tête sur de l'huile entière ont montré la présence de molécules très volatiles, difficiles à mettre en évidence en analysant les fractions chimiques du fait des étapes d'évaporation des solvants. Les résultats des analyses sont présentés sur la Figure 103 et le Tableau 67.

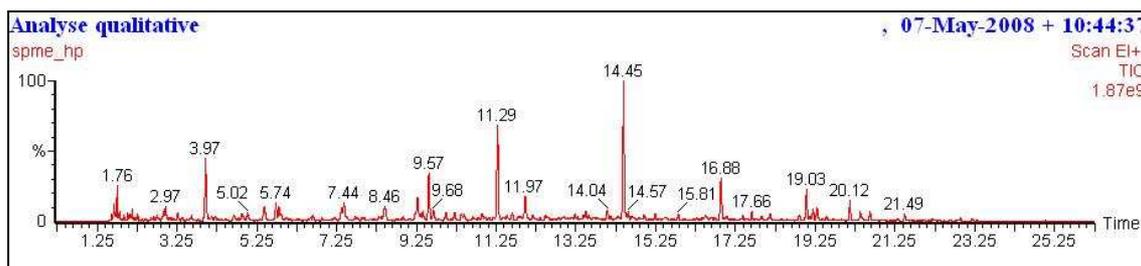


Figure 103 : Chromatogramme de l'espace de tête de l'huile de pyrolyse obtenu par SPME

Tableau 67 : Espèces majoritaires identifiées dans l'espace de tête de l'huile de pyrolyse

Temps de rétention (min)	Espèce identifiée
1,62	Propanal
1,66	Acetic Acid, methylester
1,76	Acetic Acid
2,97	Toluene
3,27	Cyclopentanone
3,97	Furfural

5,74	2 cyclopenten-1-one,2-methyl
8,46	Benzene,1,2,3 trimethyl
9,57	Limonene
11,29	Phenol,2-methoxy
11,45	Phenol,2-methoxy-4-methyl
16,88	Phenol,4-ethyl-2-methoxy
19,03	Eugenol

