
UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE SCIENCE – TECHNOLOGIE – SANTE

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES

Laboratoire « Groupement de Recherche Eau Sol Environnement »

Equipe Chimie des Plasmas

Année 2012

Thèse N° 09 2012

Thèse

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Discipline / Spécialité : Chimie et Microbiologie de l'Eau

Présentée et soutenue par

Irina Carlesi

Le 29 mars 2012

**Etude d'un procédé de
GAZEIFICATION DE BIOMASSE
EN AMBIANCE PLASMA
SUR BAIN DE VERRE**

Thèse dirigée par Jean-Marie BARONNET et Christophe LAFON

Jury :

G. ZISSIS	Rapporteur	Professeur, Université de Toulouse Paul Sabatier
F. MARIAS	Rapporteur	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour
K. FROMENT	Examineur	Ingénieur, CEA
J.F. COUDERT	Examineur	Professeur, Université de Limoges
C. DAGOT	Examineur	Professeur, Université de Limoges
J.M. BARONNET	Examineur	Professeur, Université de Limoges
F. LEMONT	Examineur	HDR, Ingénieur, CEA
C. LAFON	Examineur	Ingénieur, CEA

RESUME

Ce travail a pour objet l'étude d'un procédé allothermique de gazéification de biomasse lignocellulosique permettant d'obtenir un gaz de synthèse (mélange de CO et H₂) destiné à la production de carburants liquides. Les procédés actuels présentent des inconvénients tels que : la nécessité d'une préparation de la biomasse (séchage et broyage), la présence de co-produits et de polluants (CO₂, CH₄ et goudrons) et l'extraction des cendres pose problème.

Le procédé proposé présente un moyen original de chauffage pour éliminer ou au moins minimiser certains de ces inconvénients. Il est fondé sur l'usage d'un arc électrique transféré entre deux électrodes de graphite au dessus d'un bain de verre. La biomasse est introduite par gravité à travers la voûte et tombe sur la surface du bain en traversant la zone d'arc.

L'énergie nécessaire aux réactions de gazéification endothermiques est apportée par l'arc électrique et non par la consommation d'une partie de la biomasse. Ainsi les hautes températures (> 1200°C) favorisent la gazéification et préviennent la formation de co-produits indésirables en favorisant le cracking des goudrons.

Le bain minéral a plusieurs fonctions. D'une part il permet d'y « stocker » l'énergie de l'arc électrique pour la transférer à la biomasse, améliorant ainsi le rendement énergétique. D'autre part il permet d'accroître le temps de séjour de la particule dans l'atmosphère chaude et donc d'éviter la nécessité d'un broyage préalable de la biomasse. En outre ce bain minéral permet d'incorporer la fraction minérale de la biomasse. Par ailleurs l'humidité habituellement présente dans le bois (~ 20 % en masse) fournit directement dans l'atmosphère du four l'eau nécessaire à la réaction de gazéification $C_6H_9O_4 + 2 H_2O \rightarrow 6 CO + 6,5 H_2$; ainsi l'étape de séchage préliminaire n'est plus nécessaire.

Les résultats d'essais avec du bois de hêtre conduits à des températures comprises entre 1200 et 1600°C et des débits de l'ordre du kg/h sont présentés :

- les teneurs en CO₂ et CH₄ dans le gaz de synthèse sont respectivement de ~ 1 % et 0,01 %,
- la teneur en goudrons avoisine 10 mg.Nm⁻³,
- le rendement de conversion de la biomasse en CO varie entre 52 et 68 %, en H₂ entre 60 et 68 %,
- la température optimale est d'environ 1300°C : le taux de conversion du carbone par rapport à la biomasse anhydre atteint 98 %.

Un modèle simplifié du processus de gazéification complète ces travaux : les temps de séjours calculés correspondent aux temps obtenus expérimentalement et permettent d'envisager un premier dimensionnement d'un réacteur industriel. Une approche technico-économique a été effectuée à partir de ces résultats : la compétitivité du procédé proposé dépend fortement du rendement énergétique du gazéifieur ; mais le surcoût engendré par le manque d'optimisation est compensé par la diminution des coûts de préparation de la biomasse et de nettoyage des gaz.

Mots clé : Gazéification, biomasse, plasma thermique, bain de verre, haute température, particule centimétrique

ABSTRACT

A process for ligno-cellulosic biomass gasification is proposed: it allows to obtain a synthesis gas (mixture of CO and H₂) that may be used for the production of liquid fuels. The current processes present drawbacks: they need a preparation of the biomass (drying and grinding), they produce pollutants (CO₂, CH₄ and tars) and biomass ash extraction may induce phenomena of fouling of the process.

The process, considered here, proposes an original way of heating to eliminate some of these drawbacks or at least to strongly decrease them. It is based on an electric arc transferred between two graphite electrodes above a glass melt. Biomass is introduced by gravity at the top of the furnace and falls inside the arc volume on the melt surface.

The energy, needed for the endothermic gasification reactions is provided by the electric arc and not by the consumption of a part of the biomass, that allows to increase the conversion yield of the biomass. So the high temperature (more than 1200°C) favors the gasification and decreases the formation of unwanted by-products by increasing tars cracking.

The mineral melt has various functions. On one hand it allows "to store" inside the energy of the electric arc to transfer it to the biomass, increasing the energy yield. On the other hand it allows to increase the residence time of the particle in the hot atmosphere and therefore to avoid the biomass crushing. Furthermore, the mineral melt allows the incorporation of the remaining ashes.

Besides the usual humidity of the wood (~ 20 % (mass)) provides directly in the atmosphere of the furnace the water necessary for the reaction of gasification:

$C_6H_9O_4 + 2 H_2O \rightarrow 6 CO + 6,5 H_2$; so the stage of preliminary drying is avoided.

Trials of beech wood gasification have been run with temperatures between 1200 and 1600°C:

- CO₂ and CH₄ are formed in small quantities, lower than 1 % (volume) for the first one and on the order of 0,01 % for the second,
- the quantity of tars detected during trials is on the order of about 10 mg.Nm⁻³,
- the conversion yield of CO from the biomass is between 52 and 68 % and the one of H₂ is between 60 and 68 %,
- the optimal temperature for the process is about 1300°C: the conversion yield of carbon in dry biomass to CO is about 98 %(mass).

A simplified model for the thermal transfer to biomass particle shows that the residence time corresponds with time obtained experimentally and allows to envisage a first sizing for an industrial reactor.

A technico-economic approach was made from these results: the competitiveness of this process depends strongly on the energy return on the reactor; but the additional cost engendered by the lack of optimization is compensated by the decrease of the costs of biomass preparation and of the gas cleaning.

Key words: Gasification, biomass, thermal plasma, mineral bath, high temperature, sized centimeter particles.

REMERCIEMENTS

Ce mémoire est l'aboutissement de trois années de thèse, trois années de travail, d'apprentissage, de réflexion. Trois années de travail personnel, mais aussi et surtout de travail en collaboration avec des personnes de valeur. Quelles que soient leurs contributions, je n'aurai pas menée à bien cette étude sans eux. Ces quelques mots sont pour eux, pour leur exprimer ce que je n'ai peut-être pas su dire.

Avec bien sûr un sentiment particulier pour le Professeur Jean-Marie Baronnet, mon directeur de thèse, qui a su se montrer disponible et patient pour me permettre d'avancer dans des domaines de connaissance jusqu'alors peu connus de moi. Ses enseignements, sa rigueur scientifique (et grammaticale...), son implication personnelle, seront pour moi des exemples à suivre tout au long de ma carrière.

Un grand merci également à toute l'équipe du Laboratoire des Procédés Innovants de Conditionnement du Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives de Marcoule. Ils ont su m'accueillir à bras ouverts, me guider et me conseiller, chacun à leur manière.

Tout d'abord mes remerciements vont bien sûr à Christophe Lafon. Sa confiance et sa bienveillance ont été des repères précieux pour moi tout au long de cette aventure. Et j'ai pu trouver dans sa curiosité scientifique, son ouverture d'esprit et les discussions que nous avons eues, une motivation supplémentaire et sans cesse renouvelée pour le sujet de mon étude et la science en général. Je garderai, certes un excellent souvenir de notre collaboration, mais surtout, je pense, une amitié sincère.

Je dois également remercier Florent Lemont, pour son accueil mais aussi pour son soutien, et pour avoir su être honnête et franc en toutes circonstances. Les discussions qui ont jalonné les réunions ont été d'une grande aide pour moi. De même, je n'oublie pas la contribution de Patrice Charvin dont les explications claires et patientes ont su m'apporter des éclairages nouveaux.

Mes remerciements vont aussi à Karine Poizot et Aldo Russello, ils se sont rendus disponibles à chaque fois que j'en ai éprouvé le besoin. Leur accueil chaleureux, leurs discussions, leurs conseils, et leurs rires ont été pour moi des bouffées d'oxygène lorsque le bureau devenait un peu *tristounet*.

D'autres personnes au CEA de Marcoule ont également participé à ce travail. Tous mes remerciements vont à Roger Boën dont l'aide a été décisive pour mener à bien toute une partie de ce mémoire sur le dimensionnement du procédé. J'ai beaucoup appris à son contact. Un immense merci également à Armand Bonnetier, qui a passé un temps considérable à réaliser les modélisations dont j'ai eu besoin. Sa disponibilité et sa gentillesse m'ont permis d'avancer à grands pas. De la même façon je tiens à remercier Pascale Deroite qui a su m'épauler pour toute l'organisation de ma thèse.

Mes remerciements s'adressent également au Laboratoire des Technologies de la Biomasse du CEA Grenoble pour son soutien technologique et scientifique. Je pense particulièrement à Serge Ravel et Karine Froment dont l'aide s'est révélée précieuse, et même indispensable. Merci également à Pierre-Alexandre Setier qui m'a permis de réaliser l'étude technico-économique du projet et ainsi m'initier à un nouvel aspect du procédé.

Le Centre de Recherche d'Albi en génie des Procédés des Solides Divisés, de l'Énergie et de l'Environnement a aussi eu la gentillesse de m'accueillir pour mes travaux. Un grand merci à Yannick Soudais pour son accueil et sa disponibilité. J'ai énormément apprécié de pouvoir travailler au sein de cette équipe sympathique et dynamique.

Je remercie aussi Renaud Podor de l'institut de Chimie Séparative de Marcoule qui m'a accueilli dans son laboratoire et permis d'utiliser le Microscope Electronique à Balayage.

Je pense également à Chantal Subileau et Mathilde Lecomte qui, au sein de l'Université de Limoges, ont su me guider pour mener à bien, formations et autres démarches.

Je tiens tout particulièrement à remercier deux personnes un peu à part. Ils m'ont soutenue, aidée, encouragée, supportée au quotidien durant trois ans. J'ai pu compter sur leur amitié, quelles que soient mes difficultés. Il s'agit de Sébastien Faure et Majdi Mabrouk dont je garde un très bon souvenir. Je ne sais pas ce que me réserve l'avenir et quelle carrière je poursuivrai mais je n'oublierai pas ces trois années à travailler à vos côtés !

Plus personnellement je me dois de dire un grand merci ici aux amis qui sont restés à mes côtés et m'ont apporté leurs encouragements. A commencer par *Chouchou*, alias Florent, dont les interminables aventures ont su me faire rire en toutes circonstances. Les filles également je ne vous oublie pas, après plus de vingt ans d'amitié pour certaines, vous avez toujours cru en moi. Un immense merci donc à Christelle, Magalie, Nathalie, Aurore, Laure, Alice. Merci aussi à des amies plus récentes mais dont le soutien est tout aussi précieux : Cécilia, Kelly et Dorothee, j'ai adorée travailler avec vous les filles durant nos années de fac !

Enfin, je ne saurais exprimer ici en quelques lignes ce que je dois à ma famille, à mon père surtout, qui m'a toujours soutenu et à qui je dois ce que je suis aujourd'hui. Mais aussi mon frère dont le soutien et les encouragements me sont indispensables. Et bien sûr, Mathieu qui a souvent eu plus confiance en mes capacités que moi-même. Ta présence à mes cotés a été déterminante.

Merci à tous, et pardon à ceux que j'oublie. Sans vous rien de tout cela n'aurait été possible.



TABLE DES MATIERES

RESUME.....	III
REMERCIEMENTS.....	V
TABLE DES MATIERES	IX
Liste des Tableaux.....	XVI
Liste des Figures.....	XIX
GLOSSAIRE.....	XXVII
INTRODUCTION.....	2
I - LE CONTEXTE ENERGETIQUE ET ENVIRONNEMENTAL	4
I - 1 - Le contexte énergétique mondial	4
<i>I - 1 - 1 - Consommation actuelle.....</i>	<i>5</i>
<i>I - 1 - 2 - Production actuelle.....</i>	<i>7</i>
<i>I - 1 - 3 - Evolution générale au niveau mondial.....</i>	<i>9</i>
I - 2 - Le contexte énergétique européen et français.....	9
I - 3 - Le contexte environnemental	10
I - 4 - Les biocarburants issus de biomasse végétale : est-ce une solution aux problèmes énergétiques et environnementaux ?	10
<i>I - 4 - 1 - Définitions</i>	<i>10</i>
<i>I - 4 - 2 - Intérêt actuel des carburants de 1^{ère} génération.....</i>	<i>11</i>
<i>I - 4 - 3 - Le contexte en France</i>	<i>11</i>
<i>I - 4 - 4 - Les biocarburants en France</i>	<i>12</i>
I - 5 - La biomasse.....	13
I - 6 - Les différentes voies pour l'utilisation énergétique de la biomasse.....	20
<i>I - 6 - 1 - La voie biologique ou voie humide</i>	<i>21</i>
<i>I - 6 - 2 - La voie thermochimique ou voie sèche.....</i>	<i>24</i>
I - 7 - Conclusion sur le contexte de l'étude	40
II - ETAT DE L'ART DES PROCEDES DE GAZEIFICATION	42
II - 1 - Les procédés de gazéification hors plasma	42

II - 2 -	Gazéification de biomasse et plasmas thermiques	45
II - 2 - 1 -	<i>Gazéification autothermique et gazéification allothermique.....</i>	45
II - 2 - 2 -	<i>Les propriétés physico-chimiques des plasmas thermiques.....</i>	46
II - 2 - 3 -	<i>Les procédés de gazéification par plasma d'arc.....</i>	50
II - 3 -	Conclusion sur les procédés de gazéification	75
III -	MATERIELS ET METHODES	78
III - 1 -	La biomasse utilisée.....	78
III - 1 - 1 -	<i>Choix des échantillons</i>	80
III - 1 - 2 -	<i>Détermination de l'humidité de la biomasse</i>	82
III - 2 -	Le choix des matériaux	83
III - 2 - 1 -	<i>Le verre</i>	83
III - 2 - 2 -	<i>Le réfractaire</i>	85
III - 2 - 3 -	<i>Le creuset.....</i>	86
III - 3 -	Le réacteur	89
III - 3 - 1 -	<i>Description.....</i>	89
III - 3 - 2 -	<i>Alimentation en biomasse</i>	96
III - 3 - 3 -	<i>Prélèvements et échantillonnages.....</i>	97
III - 3 - 4 -	<i>Analyses des gaz</i>	99
III - 3 - 5 -	<i>Protocoles.....</i>	100
III - 4 -	Microscope électronique à balayage environnemental (MEB Env)	102
III - 4 - 1 -	<i>Description.....</i>	102
III - 4 - 2 -	<i>La charge</i>	103
III - 4 - 3 -	<i>L'atmosphère</i>	103
III - 4 - 4 -	<i>Protocole</i>	103
III - 5 -	Analyse thermo-gravimétrique	104
III - 5 - 1 -	<i>Description.....</i>	105
III - 5 - 2 -	<i>La montée en température</i>	106
III - 5 - 3 -	<i>Le creuset et le verre.....</i>	107
III - 5 - 4 -	<i>La charge</i>	107
III - 5 - 5 -	<i>Prélèvements et analyses</i>	108
III - 5 - 6 -	<i>Protocole</i>	108
III - 6 -	Les logiciels utilisés.....	110

III - 6 - 1 -	<i>Le logiciel Flux-Expert</i>	110
III - 6 - 2 -	<i>Le logiciel ProsimPlus.....</i>	111
III - 7 -	Prévisions thermodynamiques	112
III - 7 - 1 -	<i>Définition du système</i>	112
III - 7 - 2 -	<i>Composition et enthalpie massique du système en fonction de la température</i>	113
III - 7 - 3 -	<i>Effet des paramètres réactionnels.....</i>	120
III - 7 - 4 -	<i>Bilan énergie.....</i>	124
IV -	LES RESULTATS EXPERIMENTAUX.....	126
IV - 1 -	La gazéification en continu d'éclats carrés de hêtre	126
IV - 1 - 1 -	<i>Description d'un essai de référence (N°4).....</i>	127
IV - 1 - 2 -	<i>Résultats des mesures sur les essais de gazéification en continu</i>	138
IV - 1 - 3 -	<i>Calculs des bilans matières et des rendements de conversion : exemple de l'essai N°1</i>	145
IV - 1 - 4 -	<i>Résultats des calculs et interprétations pour les essais avec micro-GC149</i>	
IV - 1 - 5 -	<i>Analyses des molécules précurseurs de goudrons (sondes SPA)</i>	152
IV - 1 - 6 -	<i>Les essais sans mesures de gaz par micro-GC</i>	153
IV - 1 - 7 -	<i>Les analyses chimiques du bain de verre</i>	154
IV - 2 -	La gazéification de particules centimétriques (billes de hêtre)	156
IV - 2 - 1 -	<i>Comportement des billes dans le réacteur</i>	157
IV - 2 - 2 -	<i>Temps de séjour et vitesse de réaction</i>	158
IV - 2 - 3 -	<i>Mesure de la température interne de la bille.....</i>	158
IV - 2 - 4 -	<i>Conclusions sur les essais de gazéification de particules centimétriques</i>	160
IV - 3 -	Les essais de gazéification en thermobalance	161
IV - 3 - 1 -	<i>Description des essais.....</i>	162
IV - 3 - 2 -	<i>Résultats des essais.....</i>	165
IV - 3 - 3 -	<i>Conclusions sur les essais en thermobalance</i>	166
IV - 4 -	Observations au microscope électronique environnemental.....	167
IV - 4 - 1 -	<i>Le traitement thermique.....</i>	167
IV - 4 - 2 -	<i>L'analyse par diffraction aux RX.....</i>	168
IV - 4 - 3 -	<i>Conclusions sur les essais au MEB Env.</i>	173
V -	MODELISATION DES TRANSITOIRES THERMIQUES	174

V - 1 -	Choix des paramètres du modèle.....	174
V - 1 - 1 -	<i>Capacité thermique massique à pression constante.....</i>	<i>174</i>
V - 1 - 2 -	<i>Conductivité thermique.....</i>	<i>175</i>
V - 1 - 3 -	<i>Flux thermique.....</i>	<i>176</i>
V - 2 -	Résultats obtenus.....	177
V - 2 - 1 -	<i>Modélisation sur une particule sphérique.....</i>	<i>177</i>
V - 2 - 2 -	<i>Modélisation sur une plaquette centimétrique.....</i>	<i>185</i>
V - 3 -	Conclusions sur le modèle.....	187
VI -	ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE D'UN PROCEDE.....	190
VI - 1 -	Description du projet GALACSY.....	190
VI - 2 -	Objectif et démarche de l'étude.....	192
VI - 2 - 1 -	<i>Objectif.....</i>	<i>192</i>
VI - 2 - 2 -	<i>Démarche.....</i>	<i>192</i>
VI - 3 -	Périmètre de l'étude.....	193
VI - 4 -	Bilan matière et bilan énergie.....	196
VI - 4 - 1 -	<i>Données d'entrée du gazéifieur.....</i>	<i>197</i>
VI - 4 - 2 -	<i>Hypothèse sur la filière BtL.....</i>	<i>197</i>
VI - 4 - 3 -	<i>Bilans matières issus de la simulation.....</i>	<i>198</i>
VI - 4 - 4 -	<i>Bilans énergétiques issus de la simulation.....</i>	<i>198</i>
VI - 5 -	Évaluation des investissements.....	200
VI - 5 - 1 -	<i>Dimensionnement.....</i>	<i>200</i>
VI - 5 - 2 -	<i>Coût des réacteurs.....</i>	<i>202</i>
VI - 5 - 3 -	<i>Autres investissements.....</i>	<i>203</i>
VI - 6 -	Calculs économiques.....	204
VI - 6 - 1 -	<i>Hypothèses.....</i>	<i>204</i>
VI - 6 - 2 -	<i>Evaluation du coût du produit.....</i>	<i>204</i>
VI - 7 -	Étude de sensibilité.....	207
VI - 8 -	Conclusions.....	208
VII -	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	210
VIII -	BIBLIOGRAPHIE :.....	214

IX - ANNEXE « IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES ENERGIES FOSSILES »	228
IX - 1 - Des impacts tout au long de la filière d'exploitation	228
IX - 2 - Les impacts des rejets atmosphériques	228
<i>IX - 2 - 1 - Les impacts directs</i>	<i>229</i>
<i>IX - 2 - 2 - Les effets indirects</i>	<i>230</i>
IX - 3 - Un exemple : l'effet de serre	232
X - ANNEXE « BIOCARBURANTS »	234
X - 1 - Les filières de première génération	234
<i>X - 1 - 1 - La filière huiles</i>	<i>234</i>
<i>X - 1 - 2 - La filière alcool</i>	<i>235</i>
<i>X - 1 - 3 - La filière gaz</i>	<i>236</i>
X - 2 - Les filières de secondes générations (Broust, 2008)	236
<i>X - 2 - 1 - La voie biologique ou biochimique</i>	<i>237</i>
<i>X - 2 - 2 - La voie thermochimique</i>	<i>241</i>
<i>X - 2 - 3 - Les filières de troisième génération</i>	<i>242</i>
X - 3 - Bilans sur les biocarburants de première génération	243
<i>X - 3 - 1 - Bilan économique</i>	<i>243</i>
<i>X - 3 - 2 - Bilan social</i>	<i>244</i>
<i>X - 3 - 3 - Bilan environnemental</i>	<i>244</i>
XI - ANNEXE « PLAN BIOCARBURANT EN FRANCE »	246
XII - ANNEXE « COMPOSITION DES POLYMERES DU BOIS »	249
XII - 1 - La cellulose	249
XII - 2 - Les hémicelluloses	249
XII - 3 - La lignine	249
XIII - ANNEXE « LES MODELES DE LA PYROLYSE »	251
XIII - 1 - La pyrolyse de la cellulose :	251
XIII - 2 - La pyrolyse des hémicelluloses	255
XIII - 3 - La pyrolyse des lignines	256
XIV - ANNEXE « LES PROCEDES DE PYROLYSE »	257

XIV - 1 - Les procédés de pyrolyse lente	257
<i>XIV - 1 - 1 - Procédés de type Nesa (Flowsheet).....</i>	<i>258</i>
<i>XIV - 1 - 2 - Procédés de type Thide</i>	<i>258</i>
XIV - 2 - Les procédés de pyrolyse rapide	259
<i>XIV - 2 - 1 - Les procédés à lit fluidisé</i>	<i>259</i>
<i>XIV - 2 - 2 - Les procédés ablatifs</i>	<i>261</i>
<i>XIV - 2 - 3 - Les procédés sous vide.....</i>	<i>261</i>
<i>XIV - 2 - 4 - Bilans sur les procédés de pyrolyse rapide</i>	<i>262</i>
XV - ANNEXE « SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH »	263
XV - 1 - Origine et histoire de ce procédé.....	264
<i>XV - 1 - 1 - L'origine allemande: 124 000 barils synthétiques par jour en 1944...264</i>	
<i>XV - 1 - 2 - ...mais aussi au Japon</i>	<i>264</i>
<i>XV - 1 - 3 - Abandon de la technologie après la guerre sauf en Afrique du Sud . 264</i>	
<i>XV - 1 - 4 - Toujours utilisé actuellement.....</i>	<i>265</i>
XV - 2 - Applications éconologiques et durables.....	265
XVI - ANNEXE « LES PROCÉDES DE GAZEIFICATION AUTOTHERMIQUES »	266
XVI - 1 - Les lits fixes à contre-courant (up-draft)	266
XVI - 2 - Les lits fixes à co-courant (down-draft).....	267
XVI - 3 - Les réacteurs à lits fluidisés bouillonnants	267
XVI - 4 - Les lits circulants	268
XVI - 5 - Les lits circulants à doubles corps	268
XVI - 6 - Les réacteurs à courant fluide ou flux entraîné.....	268
XVI - 7 - Récapitulatif des études et des réalisations	269
XVII - ANNEXE « COMPOSITION DES VERRES FNOC 57 ET FN1C 101 ».....	270
XVII - 1 - Caractéristiques du verre FNOC 57	270
XVII - 2 - Caractéristiques du verre FN1C 101	270
XVIII - ANNEXE « COMPOSITION DES MATERIAUX CERAMIQUES TESTES» 271	
XIX - ANNEXE « CARACTERISTIQUES DU CREUSET EN SISIC ».....	272

XX - ANNEXE « CARACTERISTIQUES DE LA ZIRLANE ISOLANTE »	273
XXI - ANNEXE « SCHEMAS DU DISPOSITIF ATG DU LABORATOIRE RAPSODEE »	274
XXI - 1 - Plan de détail du four.....	275
XXI - 2 - Plan de détail de la balance	276

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Composition moyenne (% masse sèche) des constituants principaux de différentes biomasses.	15
Tableau I-2 : Composition en cendres de différentes biomasses (ppm massique sur biomasse anhydre) (Raveendran, 1995).	16
Tableau I-3 : Propriétés thermochimiques moyennes de différentes biomasses et combustibles solides (Dupont, 2006).	18
Tableau I-4 : Production d'hydrogène à partir de biomasse par voies biologiques (Ballerini et Alazard-Toux, 2006).	23
Tableau I-5 : Comparaison des PCI de matières premières et carburants actuels.	24
Tableau I-6 : Constantes cinétiques de la décomposition du bois.	26
Tableau I-7 : Evolution des pourcentages relatifs de solides (char), liquides (huile) et gaz en fonction des conditions de pression lors de la pyrolyse de la biomasse (Ballerini et Alazard-Toux, 2006).	30
Tableau I-8 : Enthalpies des réactions de gazéification.	34
Tableau II-1 : Procédés de gazéification, les avantages et les inconvénients (Dupont, 2006).	44
Tableau II-2 : Paramètres de marche de la torche hybride à eau liquide de l'Institut de Physique des Plasmas de Prague.	69
Tableau II-3 : Teneur et composition des goudrons obtenus par le procédé de gazéification de l'Institut de Physique des Plasmas de Prague.	71
Tableau III-1 : Propriétés moyennes de différentes biomasses et combustibles solides (Dupont, 2006).	79
Tableau III-2 : Composition du bois de hêtre anhydre mesurée sur nos échantillons d'éclats « carrés » et son pouvoir calorifique.	80
Tableau III-3 : Caractéristiques moyennes des particules, mesurées sur 100 échantillons.	81
Tableau III-4 : Composition chimique du verre n°2 (avant les essais de gazéification).	85
Tableau III-5 : Caractéristiques des briques de réfractaire.	86
Tableau III-6 : Caractéristiques du creuset SiSiC.	89
Tableau III-7 : Caractéristiques des colonnes d'analyse du micro-GC.	100
Tableau III-8 : Listes des équations de thermiques disponibles dans Flux-Expert.	110
Tableau III-9 : Comparaison des résultats de composition du système.	116
Tableau III-10 : Energie nécessaire à la gazéification de 1 kg de biomasse humide (20 %).	120
Tableau III-11 : Composition du gaz de synthèse en fonction de la pression.	121

Tableau III-12 : Consommation énergétique en MJ.kg ⁻¹ de biomasse humide (20 %) en fonction de la pression.....	121
Tableau III-13 : Composition du gaz de synthèse en fonction du taux d'humidité.	122
Tableau III-14 : Consommation énergétique (MJ.kg ⁻¹ de biomasse) en fonction du taux d'humidité.	123
Tableau IV-1 : Paramètres des essais de gazéification en continu.....	126
Tableau IV-2 : Résultats des prélèvements de gaz en continu et par sondes SPA sur les essais sans micro-GC.....	139
Tableau IV-3 : Résultats des prélèvements de gaz en continu et par sondes SPA sur les essais avec micro-GC.	140
Tableau IV-4 : Comparaison entre les masses de biomasse injectées et les masses de résidus solides retrouvés en fin de gazéification.	141
Tableau IV-5 : Résultats des analyses sur les prélèvements de poussières dans le circuit de refroidissement des gaz.	144
Tableau IV-6 : Résultats des mesures par micro-GC pour l'essai N°1.....	147
Tableau IV-7 : Résultats des mesures par micro-GC pour l'essai N°1.....	147
Tableau IV-8 : Bilans carbone pour les essais avec micro-GC.....	149
Tableau IV-9 : Rendements en C et H pour les essais avec micro-GC.....	150
Tableau IV-10 : Calculs des bilans matières pour les essais avec micro-GC.	152
Tableau IV-11 : Résultats des analyses des sondes SPA.	152
Tableau IV-12 : Calculs des bilans carbone pour tous les essais.....	154
Tableau IV-13 : Composition chimiques du bain de verre avant et après gazéification, comparaison avec le réfractaire et les cendres issues de la biomasse (composition en pourcentage massique).	155
Tableau IV-14 : Récapitulatif des essais sur les billes de hêtre de 18 mm.	162
Tableau IV-15 : Bilans des essais de gazéification en thermobalance.....	165
Tableau V-1 : Calculs des gradients de température dans une sphère de bois avant et après la transformation de la surface en charbon de bois (450°C).	179
Tableau V-2 : Calculs des vitesses de montée en température (°C.s ⁻¹) dans une sphère de bois avant et après la transformation de la surface en charbon de bois (450°C).	181
Tableau VI-1 : Caractéristiques de la biomasse en entrée de procédé.	193
Tableau VI-2 : Bilan des débits pour le procédé.....	195
Tableau VI-3 : Débits et puissances en entrée du gazéifieur.	197

Tableau VI-4 : Débits des unités de gazéification.....	198
Tableau VI-5 : Puissances aux bornes du gazéifieur.....	200
Tableau VI-6 : Consommation électriques.....	200
Tableau VI-7 : Rendements énergétiques de la filière BtL.....	200
Tableau VI-8 : Exemples de paramètres techniques pour des fours à arc électrique types HX (Shenggang Electric Co., Ltd.).....	201
Tableau VI-9 : Calcul de l'investissement par rapport au procédé GALACSY.....	203
Tableau VI-10 : Récapitulatif des investissements calculés pour un procédé BtL avec gazéification par arc.....	204
Tableau VI-11 : Calculs des coûts pour un procédé BtL avec gazéification par arc.....	206
Tableau VI-12 : Calculs de sensibilité pour les principaux contributeurs au prix du biodiesel.....	207
Tableau X-1 : Principaux procédés d'éthanol cellulosiques développés (Broust, 2008).	241
Tableau XIII-1 : constantes cinétiques de la décomposition de la cellulose.....	254
Tableau XIII-2 : Enthalpies de réaction.....	255
Tableau XIII-3 : Constantes cinétiques de décomposition du bois.....	255
Tableau XIII-4 : Constantes cinétiques de la décomposition de la lignine.....	256
Tableau XIV-1 : Bilan énergie escomptable en fonction des conditions opératoires. (Ballerini et Alazard-Toux, 2006).	257
Tableau XVI-1 : Récapitulatif des sociétés ayant étudié et réalisé des réacteurs de gazéification.....	270
Tableau XVIII-1 : Compositions et propriétés des matériaux céramiques base SiC testés..	271
Tableau XVIII-2 : Compositions et propriétés des matériaux céramiques types silico-aluminates.....	271

LISTE DES FIGURES

Figure I-1 : Evolution constatée de la consommation totale d'énergie commerciale, depuis 1860, en Mtep (Jancovici, 2003).....	4
Figure I-2 : Consommation énergétique mondiale en Mtep de 1984 à 2009 (BP, 2010).	5
Figure I-3 : Répartition de la consommation mondiale en fonction des différentes sources d'énergie en 1973 et 2008 (IEA, 2010).....	6
Figure I-4 : Répartition de la consommation énergétique dans le monde par région, en 2008 (IEA, 2010).....	7
Figure I-5 : Répartition de la consommation par type d'énergie, au sein des pays de l'OCDE, en 2008 (IEA, 2010).....	7
Figure I-6 : Production d'énergie primaire totale (en Mtep) à travers le monde, de 1971 à 2007 (OECD, 2010).	7
Figure I-7 : Principaux flux d'import/export du pétrole à travers le monde en 2009 (BP, 2010).....	8
Figure I-8 : Principaux flux d'import/export de gaz naturel à travers le monde en 2009 (BP, 2010).....	8
Figure I-9 : Structure anatomique du bois de feuillus (Mounguengui, 2008).....	15
Figure I-10 : Schéma des différents procédés de traitement de la biomasse (Van de Steene, 2007).....	21
Figure I-11 : Les différentes filières de transformation de la voie biologique.....	21
Figure I-12 : Les étapes de la fermentation méthanique de matières organiques (Ballerini et Alazard-Toux, 2006).	22
Figure I-13 : Produits de la pyrolyse à pression atmosphérique selon les conditions de température et de vitesse de chauffe (rendement énergétique: contenu énergétique des produits/contenu énergétique de la biomasse) (Ballerini et Alazard-Toux, 2006).....	25
Figure I-14 : Schéma réactionnel global de la pyrolyse du bois (Evans et Milne, 2000).	26
Figure I-15 : Influence des paramètres réactionnels sur les produits de la pyrolyse (Deglise et Donnot, 2004).....	29
Figure I-16 : Régimes de pyrolyse en fonction de la température et du diamètre des particules (Dupont, 2006).	31
Figure I-17 : Schéma de principe d'un gazogène type Delacotte (Fagbemi, 1984).	33
Figure I-18 : Equation bilan globale de la gazéification de la biomasse.....	35
Figure I-19 : Régime de gazéification en fonction de la taille des particules.	36

Figure I-20 : Photographie de pellets ou granulés de bois.	37
Figure I-21 : Effet de la température sur le ratio CO/H ₂ des produits de pyrolyse (Lapuerta et Hernandez, 2008).	39
Figure I-22 : Effet de la température sur la teneur en naphthalène (Han et Kim, 2008).	39
Figure II-1 : Evolution de la composition chimique d'un plasma Ar/H ₂ O en fonction de la température (P = 1 bar).	47
Figure II-2 : Evolution de l'enthalpie massique de plusieurs mélanges de gaz en fonction de la température (P = 1 bar).	48
Figure II-3 : Evolution de la conductivité thermique de divers gaz en fonction de la température (P = 1 bar).	49
Figure II-4 : Schéma de principe du réacteur de SHEER et KORMAN.	52
Figure II-5 : Réacteur de gazéification de charbon pulvérisé à arc libre triphasé.	53
Figure II-6 : Réacteur de gazéification de charbon pulvérisé à l'air et vapeur d'eau.	54
Figure II-7 : Le procédé REDUCTAGAZ de Plasma Energy Corp.PEC.	55
Figure II-8 : Le procédé Plasmared de SKF.	56
Figure II-9 : La torche à plasma de SKF.	57
Figure II-10 : Schéma de principe du procédé SKF de gazéification à la vapeur d'eau.	57
Figure II-11 : Schéma de principe du procédé SKF de gazéification à la vapeur d'eau et à l'oxygène.	57
Figure II-12 : Procédé de gazéification de la tourbe (Gauvin, 1983).	60
Figure II-13 : Le procédé CHO-POWER d'EUROPLASMA.	62
Figure II-14 : Le procédé PLASCO ENERGY GROUP.	63
Figure II-15 : Le procédé Gasplasma de Advanced Plasma Power.	64
Figure II-16 : Le procédé PEAT.	65
Figure II-17 : Le réacteur PEM.	65
Figure II-18 : Schéma du procédé STARTECH/InEnTec.	65
Figure II-19 : Le procédé HITACHI / WESTINGHOUSE.	66
Figure II-20 : L'usine de démonstration d'Yblin de EER.	67
Figure II-21 : Le schéma de procédé proposé par SOLENA Group.	68
Figure II-22 : La torche hybride à eau liquide de l'Institut de Physique des Plasmas de Prague.	69
Figure II-23 : Le réacteur de gazéification de l'Institut de Physique des Plasmas de Prague.	70

Figure II-24 : Schéma du procédé de gazéification de l'Institut de Physique des Plasmas de Prague.....	71
Figure II-25 : La torche à plasma de l'institut d'Electrophysique de Saint-Petersbourg.....	72
Figure II-26 : Schéma du procédé de gazéification de l'institut d'Electrophysique de Saint-Petersbourg.....	73
Figure II-27 : Le procédé de l'Institut de Conversion de l'Energie de Guangzhou.....	73
Figure II-28 : Schéma de principe du dispositif expérimental GALACSY.....	74
Figure II-29 : Chromatogramme des goudrons recueillis dans le dispositif expérimental GALACSY.....	75
Figure III-1 : Photographie des différentes billes de bois disponibles.....	81
Figure III-2 : Photographie des éclats de hêtre humidifiés dans le distributeur de biomasse.	81
Figure III-3 : Mélange des paillettes de verres dans le creuset avant le premier chauffage. ..	84
Figure III-4 : Coupe en profondeur du bain de verre après premier chauffage.....	84
Figure III-5 : Les échantillons de matériaux céramiques.....	87
Figure III-6 : Les échantillons dans le lit de cendres.	87
Figure III-7 : Schéma de principe du réacteur de gazéification sans réfractaires.	90
Figure III-8 : Schéma de principe du réacteur de gazéification avec réfractaires.....	90
Figure III-9 : Photographies de l'enceinte complète du réacteur avec les circuits de refroidissements, ouverte avec les électrodes visibles (à gauche) et fermée (droite).	91
Figure III-10 : Photographie du creuset en acier contenant le verre à fondre.	92
Figure III-11 : Photographie de l'intérieur du réacteur avec les doubles parois, la Zirlane, le réfractaire, le creuset et le verre.	92
Figure III-12 : Deux thermocouples B dans le fond du creuset en acier, qui seront dans le verre.....	93
Figure III-13 : Un des thermocouple B placé dans le ciel du réacteur à travers les réfractaires.	93
Figure III-14 : Schéma en coupe du réacteur et détail de la sortie des gaz avec entrée d'air pour brûler les gaz de procédé.....	94
Figure III-15 : Photographie du circuit d'évacuation des gaz.....	94
Figure III-16 : Photographie du circuit de nettoyage des gaz.	94
Figure III-17 : Distributeur pour les éclats carrés.	96
Figure III-18 : Vis d'Archimède.	96
Figure III-19 : Fin de la vis d'Archimède où les éclats tombent dans le distributeur.....	97
Figure III-20: Dispositif d'insertion des billes de hêtre.	97

Figure III-21 : Schéma de principe du système de prélèvement et d'analyse des gaz.....	98
Figure III-22 : Capture d'écran du logiciel PhotoFiltre avec l'outil de mesure.....	104
Figure III-23: Vue d'ensemble du dispositif ATG.....	105
Figure III-24 : Schéma de principe du dispositif ATG.	106
Figure III-25 : Creusets et guide une fois mis en place sur le fléau de la balance et prêts à être montés à l'intérieur du four.....	108
Figure III-26 : Capture d'écran du logiciel d'exploitation de la thermobalance.....	109
Figure III-27 : Composition du système, exprimée en nombre de moles et en échelle logarithmique, correspondant à 1 kg de biomasse humide (20 %) en fonction de la température.....	114
Figure III-28 : Composition du système, exprimée en nombre de moles et en échelle linéaire, correspondant à 1 kg de biomasse humide (20 %) en fonction de la température.....	115
Figure III-29 : Composition, exprimée en fraction molaire dans la phase gazeuse, du système correspondant à 1 kg de biomasse humide (20 %) en fonction de la température.....	115
Figure III-30 : Enthalpie massique du système {1 kg de biomasse humide (20 %)} en fonction de la température.....	117
Figure III-31 : Energie nécessaire à la pyrolyse/gazéification de 1 kg de biomasse humide (20 %).	119
Figure III-32 : Consommation énergétique (MJ.kg ⁻¹ de biomasse) en fonction du taux d'humidité.	123
Figure III-33 : Bilan énergie.....	124
Figure IV-1 : Evolution de l'intensité au cours de l'essai.....	128
Figure IV-2 : Evolution de la tension au cours de l'essai.	128
Figure IV-3 : Evolution de la puissance totale fournie.	129
Figure IV-4 : Evolution de la température dans l'enceinte du réacteur.	129
Figure IV-5 : Evolution de la température de la surface du verre par pyrométrie optique. ...	130
Figure IV-6 : Schéma résumé de l'essai N°4 avec les puissances dissipées par les principaux circuits de refroidissement.	131
Figure IV-7 : Evolution de la puissance dissipée totale.	132
Figure IV-8 : Evolution de la température des gaz en sortie du réacteur.....	133
Figure IV-9 : Evolution de la température des gaz en sortie du circuit de refroidissement..	133
Figure IV-10 : Evolution de la température à 12 cm du fond du creuset pendant et après l'essai.....	134

Figure IV-11 : Evolution de la température à 10 cm du fond du creuset pendant et après l'essai.....	134
Figure IV-12 : Evolution de la teneur en CO (%) mesurée par infrarouges.	135
Figure IV-13 : Evolution de la teneur en CO ₂ (%) mesurée par infrarouges.	136
Figure IV-14 : Evolution de la teneur en gaz majoritaires des gaz durant l'essai, obtenu par chromatographie.....	136
Figure IV-15 : Evolution de la teneur en gaz minoritaires des gaz durant l'essai, obtenu par chromatographie.....	137
Figure IV-16 : Photographie du creuset en fin d'essai et des résidus carbonés à la surface.	138
Figure IV-17 : Photographie du dépôt retrouvé sur les parois du circuit de refroidissement.	138
Figure IV-18 : Photographie du bain de verre à l'ouverture du four après l'essai N°4.	142
Figure IV-19 : Photographie du bain de verre à l'ouverture du four après l'essai N°11.	142
Figure IV-20 : Photographie du filtre à poussière du circuit de traitement des gaz après l'essai N°2.	143
Figure IV-21 : Photographie de l'intérieur du four (vue par en dessous de la voûte) après l'essai N°4.	143
Figure IV-22 : Photographie de l'intérieur des circuits de refroidissement après l'essai N°5.	143
Figure IV-23 : Photographie de l'intérieur des circuits de refroidissement après l'essai N°7, avec une partie nettoyée par un passage d'eau (partie basse).	143
Figure IV-24 : Schémas de la voûte du réacteur avec et sans réfractaires.	151
Figure IV-25 : Photographie des parois avec réfractaires après les essais hautes températures (1600°C).	156
Figure IV-26 : Photographies de billes de hêtre posées sur le bain de chaud (ici l'arc électrique est éteint pour une meilleure visibilité).	157
Figure IV-27 : bille de hêtre se trouvant sous l'arc électrique.	157
Figure IV-28 : bille de hêtre se trouvant hors de la zone de l'arc électrique.	157
Figure IV-29 : Evolution de la température dans les billes de bois mises en contact avec le verre chaud.	159
Figure IV-30 : Détail de l'évolution de la température dans une bille de bois mise en contact avec le verre chaud.	159
Figure IV-31 : Courbe de perte de masse d'un échantillon de hêtre de 30 g dans une atmosphère à 1375°C.	162
Figure IV-32 : Photographie de la sortie des gaz du dispositif ATG.	164

Figure IV-33 : Vue plongeante sur les creusets avec les résidus de biomasse sur le verre refroidi.....	164
Figure IV-34 : Schéma théorique des phénomènes se déroulant lors de la gazéification haute température.....	166
Figure IV-35 : Clichés pris au MEB Env d'un échantillon de hêtre durant un traitement thermique.....	167
Figure IV-36 : Courbes de l'évolution de la taille d'une cellule de hêtre lors d'un traitement thermique sous MEB Env.	167
Figure IV-37 : Echantillon de hêtre sous MEB Env à 550°C.	168
Figure IV-38 : Echantillon de hêtre sous MEB Env à 1150°C.	168
Figure IV-39 : Echantillon de hêtre après refroidissement, grossissement sur des inclusions.	169
Figure IV-40 : Spectroscopie aux rayons X effectuée au MEB Env sur une inclusion minérale après traitement thermique d'un échantillon de hêtre.	170
Figure IV-41 : Spectroscopie aux rayons X effectuée au MEB Env sur une inclusion minérale après traitement thermique d'un échantillon de hêtre.	170
Figure IV-42 : Cartographie R-X de la structure.	171
Figure IV-43 : Cartographie R-X pour l'oxygène.....	171
Figure IV-44 : Cartographie R-X pour le magnésium.	171
Figure IV-45 : Cartographie R-X pour l'aluminium.....	171
Figure IV-46 : Cartographie R- X pour le silicium.....	172
Figure IV-47 : Cartographie R-X pour le phosphore.	172
Figure IV-48 : Cartographie aux R-X pour le calcium.	172
Figure IV-49 : Cartographie R-X pour carbone.	172
Figure IV-50 : Schéma théorique des phénomènes se déroulant lors de la gazéification haute température modifié.	173
Figure V-1 : Enthalpie massique du système en fonction de la température et valeurs utilisées pour la simulation (rouge).	175
Figure V-2 : Capacité thermique massique du matériau en fonction de la température.	175
Figure V-3 : Evolution de la température en fonction de la distance à différents temps. Graphique obtenu pour un flux de 200 kW.m^{-2} sur une sphère de bois de 18 mm de diamètre.	177
Figure V-4 : Résultats de modélisation sur la sphère : la température en fonction de la distance (d) au centre de la bille à différents temps.	178

Figure V-5 : Evolution de la température en fonction du temps à différentes distances. Graphique obtenu pour un flux de 200 kW.m^{-2} sur une sphère de bois de 18 mm de diamètre.	180
Figure V-6 : Photographie prises à différents temps lors d'un essai de gazéification d'une bille de hêtre de 18 mm de diamètre sous arc plasma.	183
Figure V-7 : Comparaison des pertes de diamètre d'une bille de bois soumise à traitement thermique dans différentes conditions expérimentales ou théoriques.	183
Figure V-8 : Schéma du modèle utilisé pour la plaquette forestière.	185
Figure V-9 : Evolution de la température en fonction de la distance à différents temps. Graphique obtenu pour un flux de 200 kW.m^{-2} sur une plaquette de bois de 20 mm d'épaisseur.	186
Figure V-10 : Résultats de modélisation sur la plaquette : la température en fonction de la distance au centre à différents temps.	187
Figure VI-1 : Schémas de principe envisagés pour le procédé GALACSY.	191
Figure VI-2 : Exemple d'enchaînement de procédé utilisé pour le projet GALACSY en comparaison avec un procédé autothermique.	194
Figure VI-3 : Schéma bilan de l'étape de gazéification par arc pour un procédé BtL.	196
Figure VI-4 : Exemple d'un four à arc électrique de sidérurgie de type HX (ici HX 70) (par Xian Taoyuan Metallurgical Equipment Engineering Co., Ltd.) (Alibaba, 2011).	202
Figure VI-5 : Répartition des coûts du procédé sur le prix sur biodiesel.	207
Figure IX-1 : Schéma global de l'effet de serre et de son augmentation due aux GES.	232
Figure IX-2 : Concentrations en Gaz à Effet de Serre (GES) de l'An 0 à 2005 (GIEC, 2007).	233
Figure IX-3 : Températures globales à la surface du globe, moyennes annuelles sur 5 ans, de 1880 à 2000.	233
Figure X-1 : Schéma de principe du procédé de production d'éthanol à partir de biomasse ligno-cellulosique (Broust, 2008).	238
Figure XI-1 : Taux d'incorporation, valeur énergétique des produits (énergie/volume) en France, en 2010, par rapport aux objectifs européens de 2011.	248
Figure XII-1 : Structure moléculaire de l'hémicellulose.	250
Figure XII-2 : Structure moléculaire de la lignine.	250
Figure XIII-1 : Schémas de pyrolyse de (Kilzer et Broido, 1965) et Broido et Shafizadeh (Bradbury et Sakai, 1979).	251
Figure XIII-2 : Schéma de pyrolyse de Waterloo (Piskorz et Radlein, 1986).	252
Figure XIII-3 : Schéma de pyrolyse de (Diebold, 1994).	252

Figure XIII-4 : Modèle de (Turner et Mann,1981).	252
Figure XIII-5 : Modèle de pyrolyse de Luo et al. (Luo et Wang, 2004).	253
Figure XIII-6 : Modèle de pyrolyse de la cellulose (Broust, 2003).	254
Figure XIV-1 : Schéma de principe du procédé Nesa (ADEME, 2004).	258
Figure XIV-2 : Schéma de principe du procédé Thide (ADEME, 2004).	259
Figure XIV-3 : Schéma de principe d'un lit bouillonnant : procédé pilot RTI (Dynamotive, Canada) (Ballerini et Alazrd-Toux, 2006).	260
Figure XIV-4 : Schéma de principe d'un lit fluidisé : procédé Ensyn (Ballerini et Alazrd-Toux, 2006).	260
Figure XIV-5 : Schéma de principe d'un réacteur de pyrolyse sous vide (PyroVac) (ADEME, 2004).	261
Figure XVI-1 : Schéma d'un gazéifieur à contre-courant : Lurgi Dry Bottom (ADEME, 2004).	267
Figure XVI-2 : Schéma de gazéifieur à co-courant avec introduction latérale des réactifs : Xylowatt (ADEME, 2004).	267
Figure XVI-3 : Schéma d'un gazéifieur à lit fluidisé bouillonnant : Carbona (ADEME, 2004).	268
Figure XVI-4 : Schéma d'un gazéifieur à lit circulant : Lurgi CFB (ADEME, 2004).	268
Figure XVI-5 : Schéma d'un gazéifieur à flux entraîné : Shell (ADEME, 2004).	269

GLOSSAIRE

ADEME = Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie

ATG = Analyse Thermo-Gravimétrique

BP = British Petroleum

BtL = Biomass to Liquids

COV = Composés Organiques Volatils

$E_{a,i}$ = Energie d'activation pour la réaction i (en $J.mol^{-1}$)

EMHV = Esther Méthylique d'Huile Végétale

ETBE = Ethyl Tertio Butyl Ether

FCBA = Forêt Cellulose Bois-Construction Ameublement

FT = Fischer-Tropsch

GES = Gaz à Effet de Serre

GIEC = Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat

HAP = Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques

HPV = Huile Végétale Pure

IEA = International Energy Agency

IFN = Inventaire Forestier National

INSEE = Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques

IPPC = International Plant Protection Convention

$k_{o,i}$ = constante cinétique de la réaction i (en s^{-1} ou $g.s^{-1}$)

NO_x = oxydes d'azote

OCDE = Organisation de Coopération et de Développement Economique

tep= tonne équivalent pétrole soit 11 600 KWh

PAC = Pile à Combustible

PCB = PolyChloroBiphényle

ppm = partie par million

ΔH_i = Enthalpie de formation du composé i (en $kJ.kg^{-1}$ ou en $kJ.mol^{-1}$)

% ms = pourcentage sur la masse sèche

% vol = pourcentage volumique

INTRODUCTION

L'augmentation rapide de la demande mondiale en énergie face à la diminution des ressources en énergies fossiles ainsi que l'impact de leur utilisation sur l'environnement imposent le recours aux énergies renouvelables. C'est particulièrement le cas dans le domaine des transports où le recours aux biocarburants pourrait contribuer à la solution.

En France le Commissariat à l'Energie Atomique a vu ses missions étendues aux Energies Alternatives, avec, entre autres, un effort important vers les biocarburants.

Les biocarburants de première génération, ou agrocarburants, sont produits à partir des parties nobles des plantes cultivées à des fins alimentaires. Aussi est-il préférable de recourir aux biocarburants de seconde génération produits à partir de biomasse "lignocellulosique" constituée par exemple par le bois et les résidus forestiers et agricoles.

L'implication du CEA se concrétise par la construction d'un démonstrateur préindustriel BtL « Biomass to Liquid » sur le site de Bure-Saudron à la limite de la Haute-Marne et de la Meuse qui utilisera comme matière première les ressources forestières et agricoles locales, estimées à 75 000 t.an⁻¹ de matière sèche. Il s'agit d'expérimenter la filière complète de production : de la collecte de la biomasse à la conversion du gaz de synthèse issu de la gazéification en carburant liquide. Une étape clef est la gazéification qui sera effectuée dans un réacteur à lit entraîné conçu par la société allemande Choren.

Des actions de R&D, menées en parallèle, d'une part au sein de la Direction de la Recherche Technologique, d'autre part dans le cadre de projets ANR, visent à améliorer les technologies impliquées dans cette filière notamment au niveau de l'étape de gazéification, ou à explorer des technologies connexes.

Le procédé de gazéification Choren est un procédé autothermique, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire aux réactions de gazéification endothermique, est fournie par la combustion d'une partie de la biomasse. On peut envisager des procédés allothermiques où cette énergie nécessaire est fournie par un autre vecteur, qui pourrait être de l'énergie électrique éventuellement nucléaire.

C'est dans ce cadre que s'inscrit mon travail : il s'agit de contribuer à l'étude d'un procédé allothermique de gazéification de biomasse utilisant un arc électrique transféré entre deux électrodes sur un bain de verre. Les avantages attendus d'un tel procédé sont d'une part des rendements de conversion de la matière organique en CO et H₂ élevés – c'est un procédé

allothermique- et des teneurs en goudrons dans la phase gazeuse très faibles – les niveaux de températures offerts par l'arc électrique permettent de craquer ces molécules complexes.

Le premier chapitre de ce mémoire est dédié à la problématique de l'usage des biocarburants, au contexte environnemental comme l'évaluation de la ressource ainsi qu'à la présentation de la voie thermochimique de production du gaz de synthèse : pyrolyse et gazéification.

Le second chapitre présente un « état de l'art » de l'usage des procédés de pyrolyse/gazéification en général et plus particulièrement des procédés plasmas thermiques pour la gazéification de la matière organique telle que le charbon, les bio-déchets et diverses biomasses.

Dans le troisième chapitre nous avons rassemblé la description des outils utilisés pour ce travail : du four à arc au logiciel de simulation nécessaire à une étude technico-économique simplifiée d'une chaîne de production de biocarburants incluant notre procédé de gazéification. Ce chapitre se termine par une étude thermodynamique « théorique » du procédé : composition du gaz de synthèse en fonction de la température, de la pression, du taux d'humidité, un bilan énergie prévisionnel « idéal » est calculé.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus : composition du gaz de synthèse, teneur en goudrons, « vitesse » de gazéification des particules de bois, etc.

Dans le cinquième chapitre nous présentons les résultats d'une simulation numérique simplifiée du transfert thermique à la surface et à l'intérieur d'une particule de bois ayant la forme d'une sphère ou d'une plaquette de quelques millimètres. Ces résultats sont confrontés aux observations.

Enfin, on trouvera dans le dernier chapitre les résultats de l'étude technico-économique simplifiée d'une chaîne complète de production de biocarburant qui inclurait un réacteur de gazéification constitué d'un four à arc similaire à celui utilisé mais « mis à l'échelle ».

Ce mémoire se termine par la synthèse des résultats obtenus.

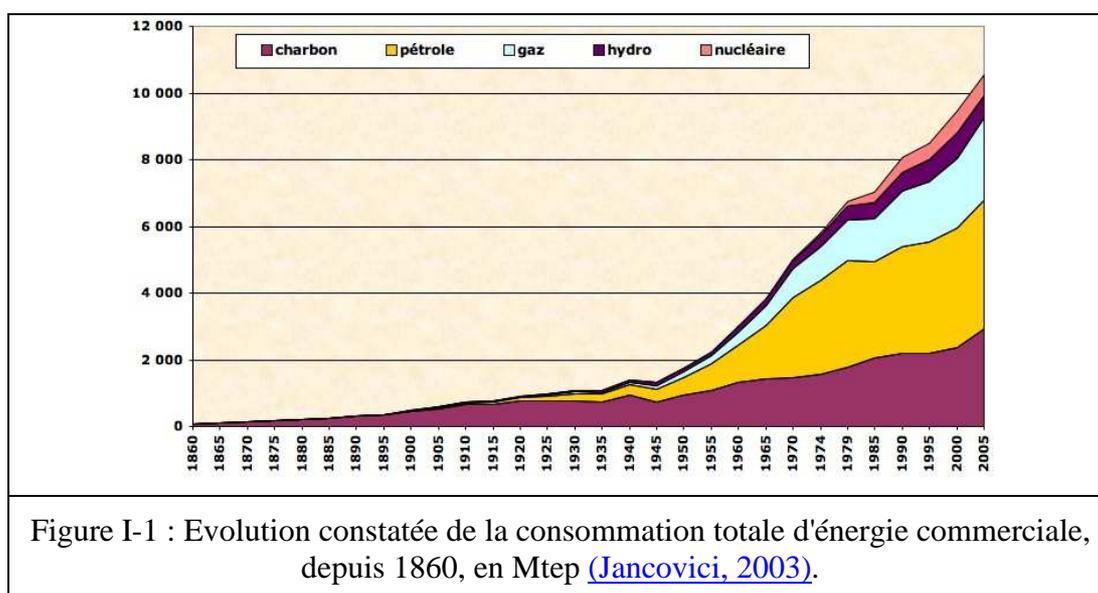
I - LE CONTEXTE ENERGETIQUE ET ENVIRONNEMENTAL

Dans ce chapitre nous faisons un état des lieux de la situation énergétique actuelle, du point de vue de la consommation et de la production, en nous intéressant plus particulièrement à la situation européenne et française, mais aussi vis à vis de l'impact environnemental de la consommation énergétique qui ne fait que croître.

Nous verrons que l'utilisation de la biomasse est une solution intéressante pour répondre aux besoins énergétiques dans le domaine des transports (production de biocarburants ou agroc carburants). Elle l'est également d'un point de vue environnemental (le CO₂ produit lors de la combustion du biocarburant est « compensé » par l'absorption de CO₂ atmosphérique pour la pousse des plantes).

I - 1 - Le contexte énergétique mondial

Au cours du temps les besoins énergétiques de l'humanité n'ont cessé de croître, ils se sont accélérés au cours de l'ère industrielle et la croissance est maintenant de nature exponentielle ([Jancovici, 2003](#)). Tous les secteurs d'activités, de l'industrie à l'habitat, nécessitent aujourd'hui une grande dépense énergétique. Les différentes énergies utilisées sont majoritairement d'origine fossile (cf. Figure I-1). La répartition des réserves de ces dernières et leurs utilisations dessinent en partie la carte politique du monde. Il est crucial de comprendre comment l'énergie est utilisée à l'heure actuelle, comment elle pourra l'être dans les années à venir et quelles sont les solutions qui s'offrent à nous pour résoudre les problèmes énergétiques à venir.



I - 1 - 1 - Consommation actuelle

Un des outils utilisé pour suivre la consommation énergétique est la notion d'« énergie primaire ». Selon l'INSEE : « *L'énergie primaire est l'ensemble des produits énergétiques non transformés, exploités directement ou importés. Ce sont principalement le pétrole brut, les schistes bitumineux, le gaz naturel, les combustibles minéraux solides, la biomasse, le rayonnement solaire, l'énergie hydraulique, l'énergie du vent, la géothermie et l'énergie tirée de la fission de l'uranium.* »

Toutefois, pour mesurer la consommation énergétique finale des foyers et de l'industrie, il est nécessaire de prendre en compte les rendements énergétiques pour obtenir l'énergie utile consommée ou « énergie finale ».

Pour certaines formes d'énergie obtenir de manière précise des données fiables est délicat, il en est ainsi, par exemple pour l'utilisation du bois ou d'autres biomasses.

Nous retiendrons que pour l'année 2009, la consommation énergétique primaire mondiale s'élève à 11 ou 12 Gtep (cf. Figure I-2).

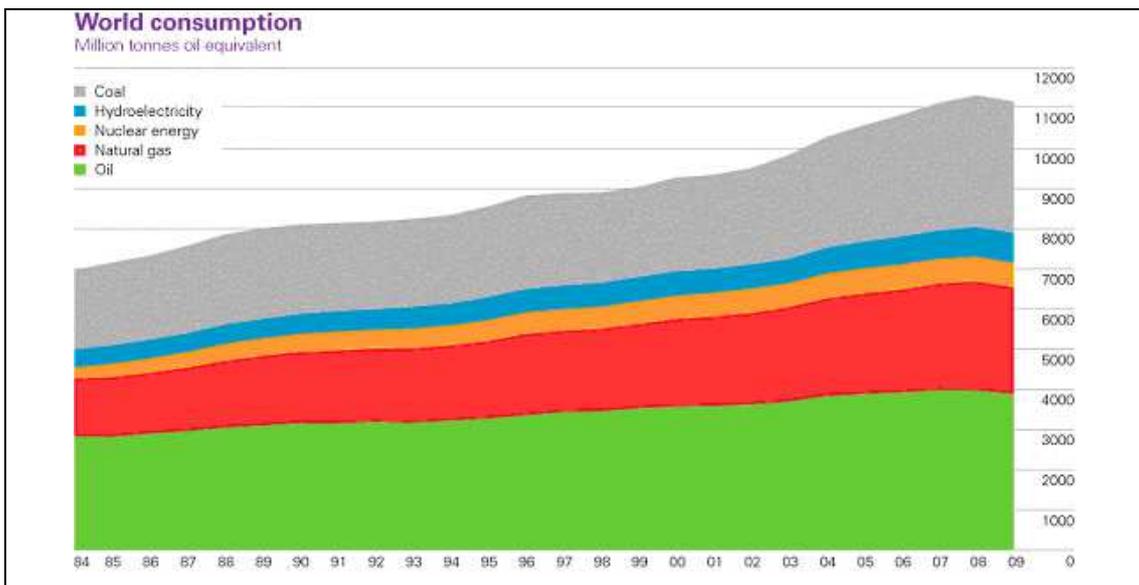
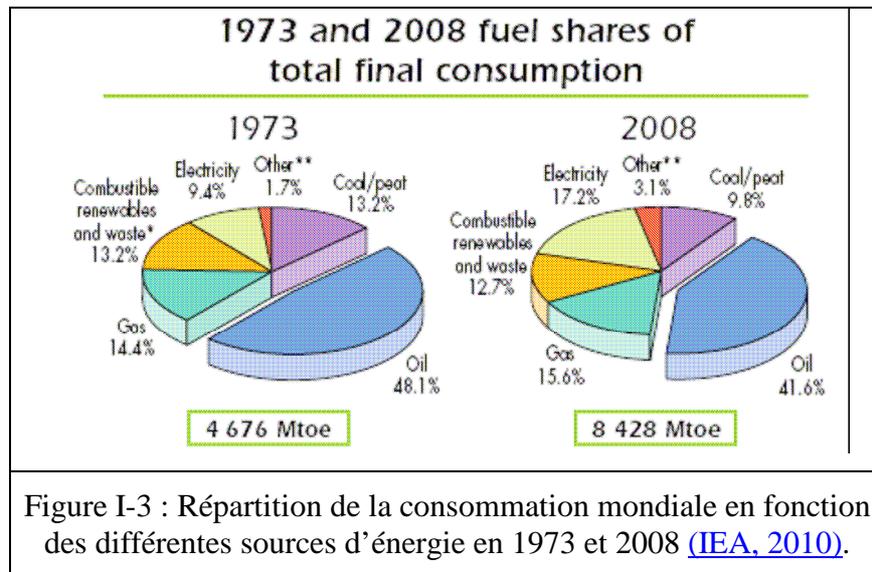


Figure I-2 : Consommation énergétique mondiale en Mtep de 1984 à 2009 (BP, 2010).

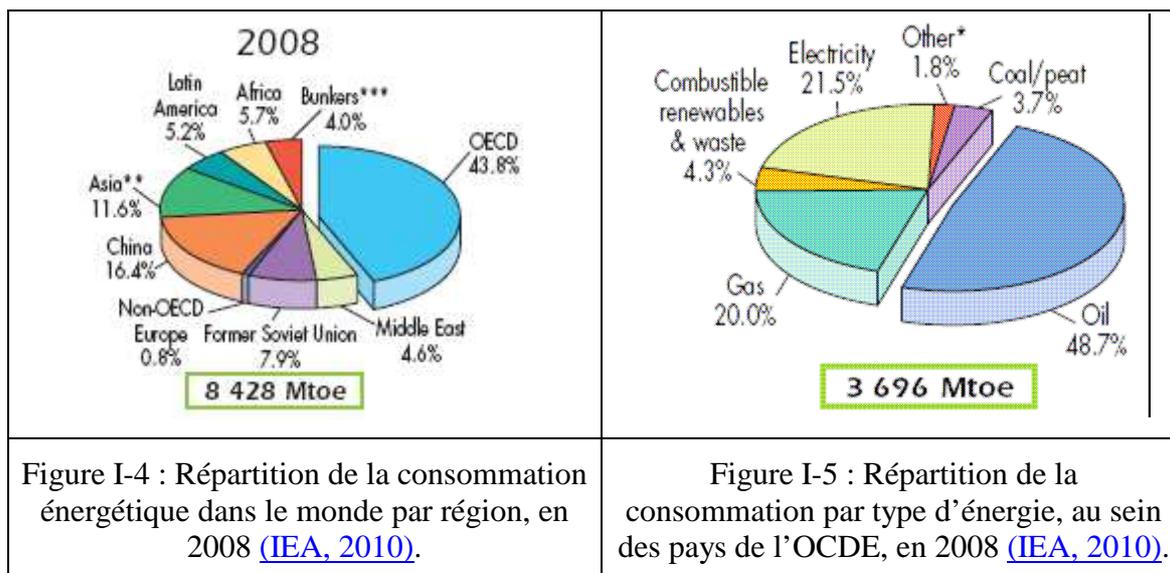
Remarque : dans ce rapport, seules les énergies commercialisées sont prises en compte. Par conséquent, sont exclues les énergies telles que le bois, la tourbe et les déchets animaux, pourtant importantes dans certains pays mais non comptabilisées dans les documents officiels. Sont aussi exclues les énergies éoliennes, géothermiques et solaires.

Parmi les énergies comptabilisées sur la Figure I-2, la seule énergie renouvelable prise en compte est l'énergie hydraulique. Elle ne représente que quelques pourcents de l'ensemble dominé par les énergies fossiles, non renouvelables par nature.

En incluant les énergies renouvelables dans les statistiques, comme le fait l'IEA, les résultats se révèlent être différents, comme on peut le voir sur la Figure I-3.



On constate que la part des énergies renouvelables à travers le monde est non négligeable (près de 13 %) et cela depuis les années 70. Cela s'explique en partie par l'utilisation massive de bois comme combustible de chauffage à travers le monde, et non pas par la récente apparition des énergies renouvelables dans le mode de vie des pays dits développés. En effet, ceux-ci, tels ceux de l'OCDE, sont de gros consommateurs énergétiques avec 43,8 % de la consommation (cf. Figure I-4) mais la part des énergies renouvelables s'y révèle plus faible que la moyenne mondiale avec seulement 6,1 % en 2008 (cf. Figure I-5).

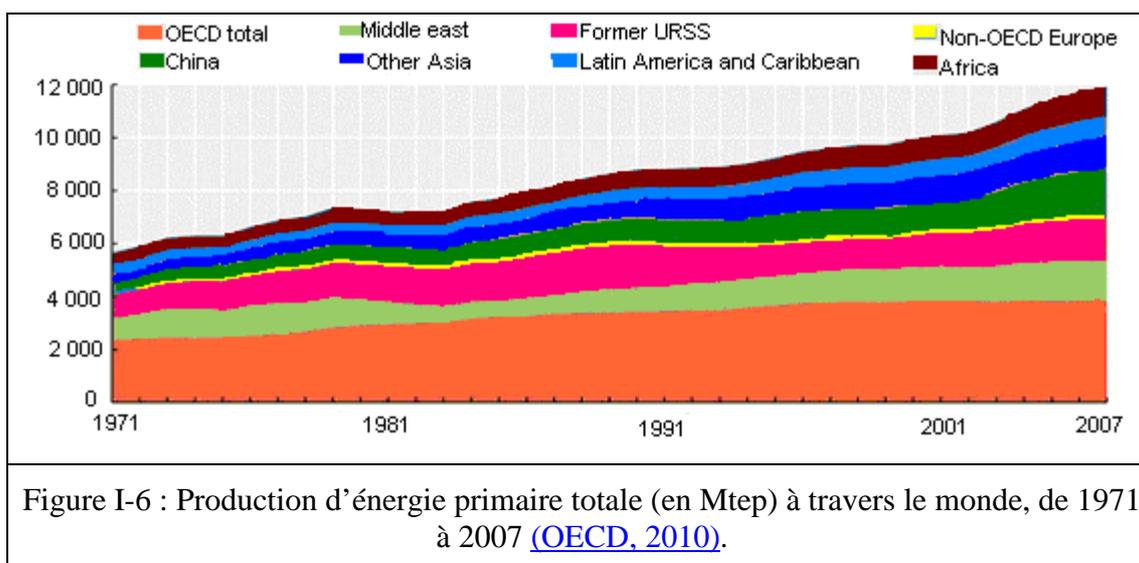


En revanche, dans ces pays on peut constater l'élargissement de l'utilisation de ces énergies renouvelables à l'ensemble des secteurs d'activités ([IEA, 2010](#)).

I - 1 - 2 - Production actuelle

Pour chaque pays, en fonction de ses ressources naturelles et de ses besoins les différentes formes d'énergies produites sont stockées, importées ou exportées.

La Figure I-6 montre la production en forte croissance (doublement sur la période) d'énergie primaire par grandes régions depuis 1971 jusqu'à 2007.



L'énergie produite est ensuite transportée sur le lieu de consommation donnant souvent lieu à des flux commerciaux importants, en particulier concernant les deux ressources majeures que sont le pétrole et le gaz naturel (cf. Figure I-7 et Figure I-8).

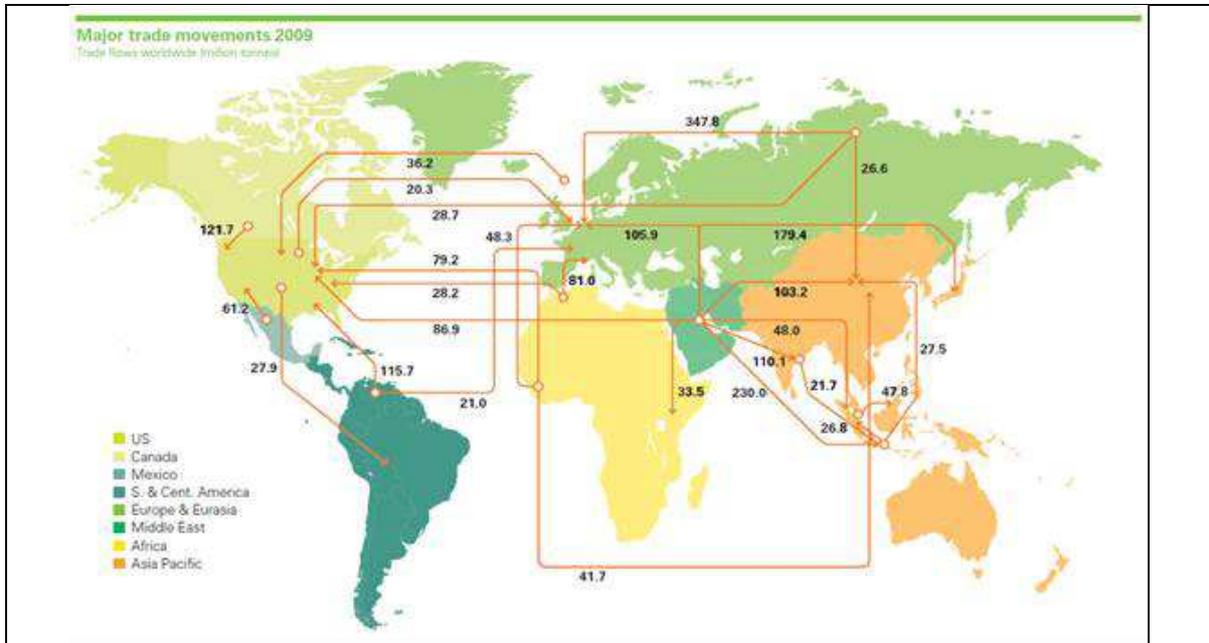


Figure I-7 : Principaux flux d'import/export du pétrole à travers le monde en 2009 (BP, 2010).

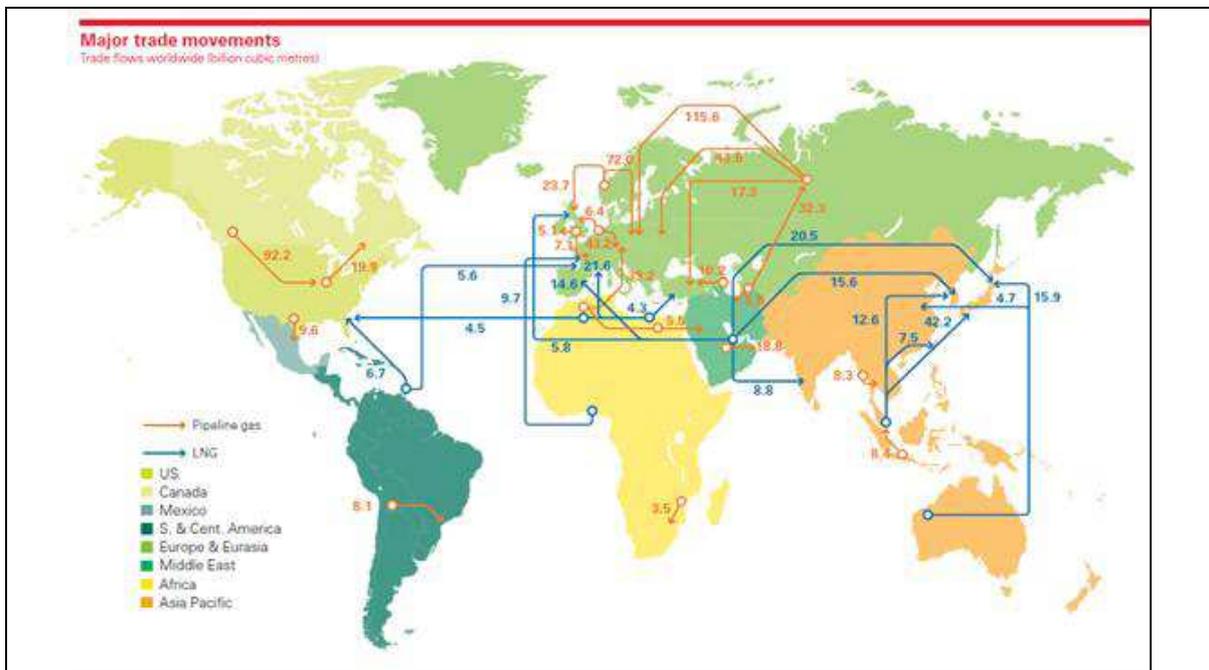


Figure I-8 : Principaux flux d'import/export de gaz naturel à travers le monde en 2009 (BP, 2010).

Dans les années à venir, il faudra donc continuer à fournir la planète entière en énergie mais aussi trouver un moyen d'accroître l'indépendance énergétique des pays.

I - 1 - 3 - Evolution générale au niveau mondial

L'augmentation de la demande en énergie est liée à plusieurs facteurs dont les deux principaux sont le nombre d'habitants et leur niveau de vie. On doit aussi prendre en compte par exemple l'évolution des technologies employées, de moins en moins gourmandes en énergie, mais de plus en plus nombreuses et utilisées, ou les différentes volontés politiques appliquées à la consommation d'énergie.

Toutefois, et malgré tous les efforts réalisés pour exploiter de nouvelles ressources, il est inéluctable que la production des ressources fossiles sera amenée à décroître un jour ou l'autre.

C'est en prévision de cette pénurie annoncée qu'il est important de parvenir dès aujourd'hui à trouver des solutions alternatives à ces énergies. Cela permettra une transition en douceur en évitant des tensions de toute nature (économique, financière, politique, géostratégique) toujours très délicates à gérer.

I - 2 - Le contexte énergétique européen et français

Au niveau de l'Europe et de la France on peut noter les points suivants :

- La consommation énergétique européenne est importante avec en moyenne 3,6 tep/an/hab. (4,2 tep/an/hab. pour la France), soit beaucoup plus que la moyenne mondiale (2,5 tep/an/hab.) ([Sherbrooke, 2005](#)) ou que le Bangladesh avec 0,16 tep/an/hab. ([IEA, 2010](#)). Elle reste tout de même moitié moins élevée que celle des Etats-Unis.
- La dépendance énergétique de l'Europe est très importante puisque les importations représentent 54 % de la consommation (51 % pour la France en 2006) ([Eurostat, 2011](#)).
- Des efforts politiques et économiques sont faits pour promouvoir et mettre sur le marché des énergies renouvelables. Ainsi la part des énergies renouvelables dans la consommation européenne était de 6,38 % en 2005, de 9,4 % en 2009 et de nouveaux objectifs sont fixés avec la directive européenne 2009/28/CE pour atteindre les 20 % en 2020.

I - 3 - Le contexte environnemental

Les impacts de l'utilisation des énergies fossiles sur l'environnement se retrouvent tout au long de la filière de production (extraction, transport, raffinage, ...) jusqu'à la consommation finale (génération de gaz à effet de serre : CO₂, H₂O, fuite de méthane,... et de produits toxiques ou dangereux : SO₂, oxydes d'azote, particules,...) ; ils sont à l'origine de nombreux problèmes environnementaux (réchauffement par effet de serre, pluies acides) et/ou de santé publique (allergies, affections respiratoires, tel l'asthme, ...) (cf. IX - 2 -).

I - 4 - Les biocarburants issus de biomasse végétale : est-ce une solution aux problèmes énergétiques et environnementaux ?

D'après un rapport de l'IPPC traitant du changement climatique au niveau mondial « les combustibles fossiles sont responsables de plus de 55 % des émissions de gaz à effet de serre d'origine anthropique dans le monde » et les émissions liées aux transports sont majoritaires et continuent à augmenter. Ainsi les émissions de CO₂ « liées aux transports ont augmenté de plus de 20 % » entre 1990 et 2007 ([CNRS, 2011](#)).

En conséquence toute technologie ou tout procédé permettant de remplacer les combustibles fossiles par des carburants générés à partir de ressources renouvelables est susceptible d'apporter des réponses au problème environnemental posé par le domaine des transports. Le sujet de cette thèse fait partie des solutions à examiner pour tenter de répondre à une partie de ce problème.

I - 4 - 1 - Définitions

Ainsi les biocarburants, parfois appelés « agrocarburants », sont une réponse possible aux questions énergétiques et environnementales posées ci-dessus. Ces termes désignent ici des composés liquides ou gazeux dans les conditions normales de température et pression (CNTP), produits à partir d'un végétal, soit directement, soit à la suite de transformations physico-chimiques du produit issu de la plante. Il s'agit de produits énergétiques renouvelables, issus de biomasse végétale, destinés à être utilisés directement ou en mélange en lieu et place des carburants liquides actuels, à savoir essence ou gasoil.

Il est à noter que cette définition restreinte de la biomasse peut être étendue à des produits et déchets organiques biodégradables d'origine animale (graisses, déchets biologiques) ainsi qu'à la fraction biodégradable des déchets industriels et municipaux (Directive 2009/28/CE).

Il existe plusieurs générations et plusieurs filières de biocarburants. Actuellement seuls ceux issus de la première génération sont l'objet de commercialisation, ceux de deuxième et troisième générations ne sont pas encore disponibles sur le marché de masse (cf. X -).

I - 4 - 2 - Intérêt actuel des carburants de 1^{ère} génération

Les carburants de 1^{ère} génération sont produits à partir des parties « nobles » (ou organes de réserve) des plantes (tige ou « canne » ou racine charnue sucrées, tubercule, rhizome, graines de plantes sucrières, amylacées, oléagineuses, ou de céréales).

Les sucres et amidon servent à la production d'éthanol et ETBE (par fermentation alcoolique) ou « bioéthanol » utilisé parfois pur, mais généralement en mélange avec de l'essence d'origine traditionnelle (fossile) dans les moteurs utilisant ce carburant. Les huiles (oléagineux) servent à la production de diesters (transestérification) ou « biodiesel » utilisé en mélange avec le gazole des véhicules à moteur diesel. Les huiles peuvent être également directement utilisées dans quelques moteurs Diesel (et sous certaines conditions légales) sous forme d'HVP. Il existe également la filière biogaz permettant de produire un biocarburant de 1^{ère} génération gazeux par digestion anaérobie ou méthanisation.

I - 4 - 3 - Le contexte en France

I - 4 - 3 - 1 - Le Grenelle Environnement

Dans notre pays, des décisions récentes ont été prises lors du Grenelle Environnement organisé en septembre 2007 qui a abouti aux lois « Grenelle I » et « Grenelle II ». Les principaux engagements pris sont les suivants ([Grenelle, 2009](#) ; [Grenelle, 2011](#)) :

- la maîtrise de la demande d'énergie dans le bâtiment à travers un programme de ruptures technologiques dans le bâtiment neuf et un chantier de rénovation énergétique radicale dans l'existant, notamment concernant les logements sociaux,
- la fin du tout routier dans les transports. Un ensemble de mesures est mis en place pour encourager le report du trafic vers les modes de transport les moins émetteurs de GES, en particulier la réalisation de nouvelles infrastructures ferroviaires, fluviales et portuaires ainsi que la modernisation des infrastructures existantes. Par ailleurs, la mise en œuvre du règlement européen sur les émissions de CO₂, et le bonus-malus sur l'achat de véhicules particuliers permettront d'améliorer l'efficacité énergétique des véhicules,

- le développement des énergies renouvelables afin d'atteindre l'objectif (accepté par la France dans le cadre du paquet énergie-climat) de 20 % de la consommation finale de la France en 2020,
- la réduction des déchets avec l'objectif d'une diminution de 15 % des volumes de déchets destinés à l'enfouissement et à l'incinération d'ici 2012.

I - 4 - 3 - 2 - L'intérêt d'utiliser la biomasse en France

Parmi les énergies renouvelables, la biomasse, contrairement à d'autres sources potentiellement intéressantes (solaire photovoltaïque ou thermique, énergie éolienne ou marine, ...), pose moins de problèmes de gestion de l'intermittence, du stockage ou de l'occupation de l'espace. En effet, pour ce dernier point ~~vu~~, en terme d'acceptation paysagère, l'homme, et les habitants de la France en particulier, sont habitués depuis longtemps à des paysages de culture agricole et de sylviculture qui «*font partis de notre patrimoine culturel* ». De plus «*la France possède le potentiel de biomasse exploitable le plus important d'Europe* » ; il serait donc dommage de s'en priver d'autant que l'activité offre un potentiel intéressant de création d'emplois (culture : plantation et exploitation, collecte, utilisation : traitement, transformation, commerce, ...) ([Pellat, 2002](#)).

I - 4 - 4 - Les biocarburants en France

I - 4 - 4 - 1 - Intérêts d'utiliser des biocarburants dans notre pays

Les biocarburants, dont une description plus précise est faite en annexe «*Biocarburants* » (cf. X -), sont une solution intéressante pour répondre à :

- une demande croissante de carburants pour des transports routiers en forte expansion ;
- la diminution des ressources en hydrocarbures d'origine fossile entraînant un renchérissement des carburants produits à partir de ceux-ci ;
- une diminution de la dépendance énergétique auprès de ressources importées de plus en plus coûteuses, de disponibilité non garantie et en voie d'épuisement ;
- des préoccupations environnementales et sans doute à moyen terme de plus en plus contraignantes ;
- un besoin de mise en valeur de ressources renouvelables nationales non ou mal utilisées ;
- la nécessité de créer dans notre pays des emplois pérennes et non «*délocalisables* ».

I - 4 - 4 - 2 - Les biocarburants commercialisés en France

Actuellement en France sont produits et commercialisés uniquement des biocarburants dits de 1^{ère} génération. Ils représenteraient 5,3 % de la consommation d'énergie des transports en France en 2010 ([Commissariat Général au Développement Durable, 2010](#)).

La feuille de route (initialement « plan biocarburants français », (cf. XI -) décidée par la France dans le domaine des biocarburants est ambitieuse mais elle est globalement bien suivie depuis 2005-2006 et les objectifs sont généralement atteints voire parfois dépassés. Toutefois les derniers chiffres disponibles (juin-juillet 2011) montrent un léger ralentissement dans l'expansion prévue. Ainsi en 2010, alors que l'objectif du Plan Biocarburant visait un taux d'incorporation de 7,0 % (pourcentage énergétique) la valeur atteinte semble être de l'ordre de 6,3 % seulement (6 % pour l'essence et 6,5 % pour le gazole). Cette valeur correspond à une consommation de ~2,64 Mtep de biocarburant, en croissance de 7,2 % (soit +177 ktep) par rapport à 2009, la croissance constatée entre 2008 et 2009 ayant été de 8 % environ.

Cette diminution de l'augmentation du taux d'incorporation de biocarburants dans les carburants a été générale en Europe. Ainsi dans l'UE-27 la consommation de biocarburants s'est élevée à ~13,9 Mtep (+1,7 Mtep par rapport à 2009 pour +2,7 Mtep de 2008 à 2009) en 2010 soit un taux d'incorporation moyen de ~4,7 %. L'objectif de 5,75 % fixé par la directive 2003/30/CE de 2003 sur les biocarburants n'a été en fait atteint que par sept pays sur 27, à savoir la Suède, l'Autriche, la France (~6,3 %), l'Allemagne (~5,8 %), la Pologne, le Portugal et la Slovaquie ([Baromètre Eur'Observer, 2010](#)).

I - 5 - La biomasse

Le terme biomasse désigne au sens large l'ensemble de la matière vivante, c'est-à-dire la matière organique d'origine animale, végétale mais aussi les résidus organiques liés à des activités humaines comme les ordures ménagères ou les boues de stations d'épuration.

On peut distinguer huit catégories de biomasses ([Hoogwijk, 2003](#)) :

- Biomasse produite sur les surplus des terres agricoles, non utilisée pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées appelées « énergétiques ».
- Biomasse produite par le déboisement (entretien de forêts) ou le nettoyage de terres agricoles.
- Résidus agricoles issus des cultures de céréales, vignes, vergers, divers fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire.

- Résidus forestiers issus de la sylviculture et la transformation du bois.
- Résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes,...).
- Résidus organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...).
- Biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires et non énergétiques (bois pour le papier).
- Déchets organiques industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles...).

Parmi ces biomasses certaines sont dites « sèches » comme le bois ou les résidus agricoles tels que la paille. Dans notre étude nous nous intéresserons particulièrement à cette biomasse dite « lignocellulosique » ou « biomasse énergie ».

Les autres biomasses comme les déchets d'origine agricole (fumiers, lisiers...), agroalimentaire ou urbaine (déchets verts, boues de stations d'épurations, fraction fermentescibles des ordures ménagères...) sont regroupées sous le terme de biomasse « humide ».

Néanmoins dans ce mémoire nous utilisons le vocable « biomasse humide » pour désigner une biomasse dont l'humidité est comprise entre 8 et 28 % pour la distinguer de la biomasse anhydre.

I - 5 - 1 - 1 - La biomasse lignocellulosique – le bois comme modèle

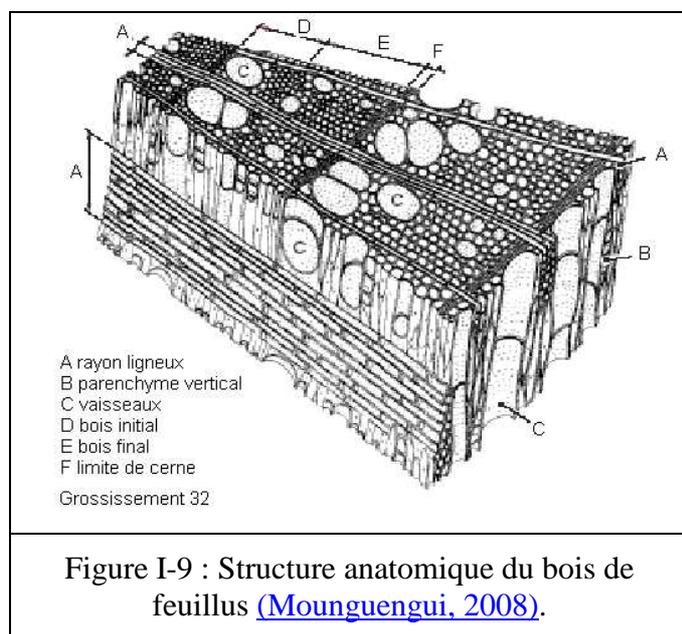
Chaque biomasse sèche possède des propriétés spécifiques liées au matériau de base même s'il existe des caractéristiques communes à toutes les biomasses.

Dans notre étude, dans un souci de simplification, nous prendrons comme modèle de biomasse le bois, et nous utiliserons indifféremment l'un ou l'autre de ces termes.

Le bois est une structure fibreuse constituée de cellules allongées dont les parois renforcées par des polymères assurent le maintien vertical de la plante (cf. Figure I-9).

I - 5 - 1 - 1 - 1 - Composition du bois

I - 5 - 1 - 1 - 1 - 1. Les polymères du bois



Les fibres de bois (cf. Figure I-9) sont constituées de trois polymères qui sont la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (Jodin, 1994) (cf. Tableau I-1 et XII -). La formule brute moyenne du bois est $C_6H_9O_4$, ce qui correspond en moyenne en masse à 51 % de carbone, 6 % d'hydrogène et 43 % d'oxygène. S'ajoute à cette composition une faible proportion d'extractibles, de protéines et de composés inorganiques (cendres) (Rowell, 1997).

Végétal	Lignine	Cellulose	Hémicellulose
Pin	27-29	38-42	20-24
Peuplier	20-24	40-49	16-27
Paille de blé	15-23	30-43	22-35
Rafle de maïs	12-17	35-41	20-27
Bagasse de canne à sucre	11-25	38-40	23-34

Tableau I-1 : Composition moyenne (% masse sèche) des constituants principaux de différentes biomasses.

Les variations observées pour un même végétal sont dues à la diversité des méthodes d'analyses employées, des espèces étudiées et de leur maturité au moment du prélèvement.

I - 5 - 1 - 1 - 1 - 2. Les inorganiques (cendres)

Les cendres sont principalement composées de calcium, potassium, sodium, magnésium, fer, soufre, chlore, phosphore, silicium. Elles représentent généralement 1 % de la masse totale du bois (cf. Tableau I-2).

	Al	Ca	Fe	Mg	Na	K	P	Si
Bagasse	/	1 518	125	6 261	93	2 682	284	17 340
Fibre de Coco	148	477	187	532	1 758	2 438	47	2 990
Coque de Noix de coco	73	1 501	115	389	1 243	1 965	94	256
Chair de Coco	1 653	3 126	837	8 095	10 564	26 283	1 170	13 050
Epis de Maïs	/	182	24	1 693	141	9 366	445	9 857
Tige de Maïs	1 911	4 686	518	5 924	6 463	32	2 127	13 400
Paille de Coton	/	3 737	746	4 924	1 298	7 094	736	13 000
Coquilles de Noix	3 642	12 970	1 092	3 547	467	17 690	278	10 960
Cosse de Millet	/	6 255	1 020	1 1140	1 427	3 860	1 267	150 840
Cosse de Riz	/	1 793	533	1 612	132	9 061	337	220 690
Paille de Riz	/	4 772	205	6 283	5 106	5 402	752	174 510
Bois de Subabul	/	6 025	614	1 170	92	614	100	195
Paille de Blé	2 455	7 666	132	4 329	7 861	28 930	214	44 440

Tableau I-2 : Composition en cendres de différentes biomasses (ppm massique sur biomasse anhydre) ([Raveendran, 1995](#)).

I - 5 - 1 - 1 - 1 - 3.L'eau

Le bois contient de l'eau sous deux formes : l'eau libre contenue dans les cavités cellulaires et l'eau absorbée située dans les capillaires des parois cellulaires. Lorsque le bois vert commence à sécher, les parois cellulaires restent saturées pendant que l'eau libre s'évapore. Lorsque l'eau libre est complètement évaporée et que les parois cellulaires commencent à perdre leur humidité, l'état est appelé « point de saturation des fibres ». Il se situe entre 25 et 30 % d'humidité sur brut (c'est à dire sur la masse totale) (cf. III - 1 - 2 -) pour la plupart des espèces. Le bois en séchant subit une diminution de son volume qualifiée de retrait. Ce phénomène n'apparaît que lorsque l'évaporation de l'eau atteint le point de saturation de la fibre.

I - 5 - 1 - 1 - 2 - Propriétés physico-chimiques du bois

Le pouvoir calorifique représente la quantité d'énergie libérée lors de la combustion d'une unité de masse de combustible. On distingue le PCS et le PCI, propriétés qui formellement concernent tous les matériaux combustibles mais qui appliquées au bois sont ainsi définies :

- PCS : Il s'agit de l'énergie totale dégagée par la combustion du bois en récupérant la chaleur latente de la vapeur d'eau produite par la combustion. Les mesures existantes concernent généralement cette énergie. Elle reste néanmoins une valeur théorique pour le « bois énergie » dans la mesure où pour en bénéficier totalement il faudrait récupérer la chaleur latente de l'eau via condensation de la vapeur d'eau contenue dans les fumées. Ce type de technologie étant peu diffusé en France, on détermine le plus généralement le PCI.
- PCI : Il s'agit de l'énergie dégagée par la combustion du bois sans récupérer la chaleur latente de la vapeur d'eau produite par la combustion. Cette énergie est l'énergie théoriquement récupérable par l'utilisateur (dans le cas d'une combustion parfaite). Il s'agit donc de la donnée la plus intéressante à utiliser dans le cas du « bois énergie ».

Le pouvoir calorifique donne donc une valeur de l'énergie contenue par unité de masse du combustible. Bien que l'unité SI soit le J/g, la plus généralement utilisée dans la littérature est la kcal/kg et parfois, pour le bois, le kWh/tonne. Le pouvoir calorifique est donc une donnée intrinsèque du bois qui dépend de sa composition propre. Les valeurs rencontrées dans la littérature sont généralement données à l'état anhydre.

- Enthalpie Standard de formation $\Delta H_{f(T)}^0$: rappelons quelle est définie pour un composé chimique pur, pour une température donnée (T), comme étant la différence d'enthalpie mise en jeu lors de la formation d'une mole de ce composé à partir des corps purs (N_2 , H_2 , $C_{(s)}$, $Fe_{(s)}$, etc.), pris dans l'état standard.

Par extension il est possible d'étendre cette définition d'enthalpie de formation à un matériau quelconque (non pur au sens chimique) à condition de pouvoir définir un chemin thermodynamique de formation du composé à partir de corps purs. Cela nécessite au moins, et c'est un minimum nécessaire et non suffisant, d'en connaître sa composition élémentaire brute.

On a reporté dans le Tableau I-3 des valeurs moyennes de propriétés thermochimiques pour différents types de biomasses.

Type de biomasse	PCI (MJ.kg ⁻¹)	PCS mesuré (MJ.kg ⁻¹)	Enthalpie standard de formation * (MJ.mole ⁻¹)
Bois	18,6 ± 0,9	19,9 ± 0,9	-0,78 ± 0,09
Ecorce	20,1 ± 0,8	21,3 ± 0,8	-0,68 ± 0,09
Contre-plaqué	17,7	19,0	-0,88
Coquilles	18,1 ± 1,5	19,3 ± 1,5	-0,8 ± 0,25
Noyaux	18,7 ± 0,8	19,9 ± 0,8	-0,75 ± 0,10
Pailles	16,1 ± 1,4	17,5 ± 1,4	-1,14 ± 0,20
Biomasse aquatique	12,0 ± 3,2	13,5 ± 3,2	-1,87 ± 0,45
Charbons	27,7 ± 4,0	28,8 ± 3,9	-0,45 ± 0,21

Tableau I-3 : Propriétés thermochimiques moyennes de différentes biomasses et combustibles solides (Dupont, 2006).

* L'enthalpie standard de formation a été calculée par l'intermédiaire d'un chemin thermodynamique en suivant la méthode décrite par (Boissonnet et Seiler, 2003).

I - 5 - 1 - 2 - Disponibilité du bois

La biomasse lignocellulosique (ou biomasse énergie) provient à la fois des résidus agricoles et forestiers, des sous-produits de transformation du bois et de cultures dédiées (plantes ligneuses ou herbacées).

Le total de la production récupérable constitue une valeur maximale théorique des ressources en biomasse. La fraction effectivement récupérée est destinée principalement à l'alimentation et à la production d'énergie (bois de feu), ou encore à l'industrie du bois (construction, ameublement...). La part lignocellulosique de cette production récupérable est pratiquement exclusivement constituée de la production de bois et des déchets de récolte. Les cultures lignocellulosiques dédiées (comme le miscanthus) ne sont en effet à l'origine que de 0,07 % de la production de biomasse végétale actuellement récoltée à l'échelle mondiale.

En prenant une valeur moyenne du contenu énergétique de la matière sèche égale à 0,43 tep.t⁻¹ matière sèche (PCI), la production mondiale récupérable représente 19 Gtep.an⁻¹, soit presque deux fois la consommation mondiale d'énergie primaire (12 Gtep.an⁻¹ en 2009). Cette production énergétique se répartie comme suit :

- 6,1 Gt matière sèche.an⁻¹ pour usage alimentaire
- 4,4 Gt matière sèche.an⁻¹ pour la production d'énergie
- 2,3 Gt matière sèche.an⁻¹ pour d'autres usages

Il reste donc une quantité non négligeable de biomasse récupérable non récupérée (8,2 Gt matière sèche.an⁻¹). Si on rajoute à cela les déchets de transformation de la biomasse qui pourront être traités à des fins énergétiques, on obtient un potentiel de mobilisation de la biomasse pour la production d'énergie de 31,4 Gt matière sèche.an⁻¹, soit 13,5 Gtep.an⁻¹ (PCI) qui serait essentiellement composés de bois-énergie, de résidus agricoles ou de cultures dédiées ([Ballerini et Alazard-Toux, 2006](#)).

I - 5 - 1 - 2 - 1 - Le bois énergie

Il représente actuellement une part significative du bilan énergétique mondial avec une estimation à plus de 1 Gtep.an⁻¹ mais il n'apparaît généralement pas dans les bilans d'énergie primaire car son utilisation est difficile à chiffrer.

A l'échelle mondiale, plus de la moitié de la production brute de bois rond (comprend tout bois abattu et façonné, avant la première transformation industrielle) est destinée aux usages énergétiques (bois de feu, charbon de bois), le reste couvrant les usages industriels ([Steierer, 2011](#)).

I - 5 - 1 - 2 - 2 - Quelle est la situation en France ?

L'IFN, l'Institut Technologique FCBA et l'association Solagro, ont réalisé avec le soutien de l'ADEME, en 2008-2009, une évaluation de la ressource en bois disponible pour une valorisation énergétique à l'échelle nationale ([ADEME, 2010](#)). Il ressort de cette étude que les forêts, les peupleraies et les haies constituent l'essentiel du gisement bois énergie. Avec ces ressources la disponibilité moyenne annuelle en bois sur la période 2006-2020 s'élève à :

- 15,8 Mtep.an⁻¹ de bois industrie et bois énergie (71 Mm³.an⁻¹) dont 10,3 Mtep.an⁻¹ exploitables (46,1 Mm³.an⁻¹)
- 3,3 Mtep.an⁻¹ de menu bois (résidus de récoltes, non exploitable industriellement, dans les conditions technologiques actuelles et compte tenu des contraintes techniques de récoltes) dont 1,6 Mtep.an⁻¹ exploitables.

Concernant la quantité de résidus (ou déchets) agricoles disponibles en France une étude de la Commission Interministérielle pour les Véhicules propres et Economes en 2006 ([Douaud, 2006](#)), estime le potentiel à 40 Mtep (avec un contenu énergétique moyen pour ces déchets estimé à 0,43 tep.t⁻¹ matière sèche). Mais l'utilisation de cette biomasse est rendue difficile du fait de sa dispersion élevée et hétérogène sur le territoire.

Les cultures dédiées pour la production énergétique sont pour la plupart encore au stade expérimental en France. Il existe d'ores et déjà des cultures sous forme de Taillis à Courtes Rotations (ou TCR dont la durée de culture est de 3 ou 4 ans avant la récolte) de peupliers et d'eucalyptus mais leur objectif principal est de fournir des billons de trituration utilisable en papeterie. A ce jour, environ 400 ha de peupliers et 100 ha d'eucalyptus ont été plantés en France et avec le développement des bioénergies on peut envisager des plantations entièrement orientées vers la production énergétique ([Berthelot, 2009](#)).

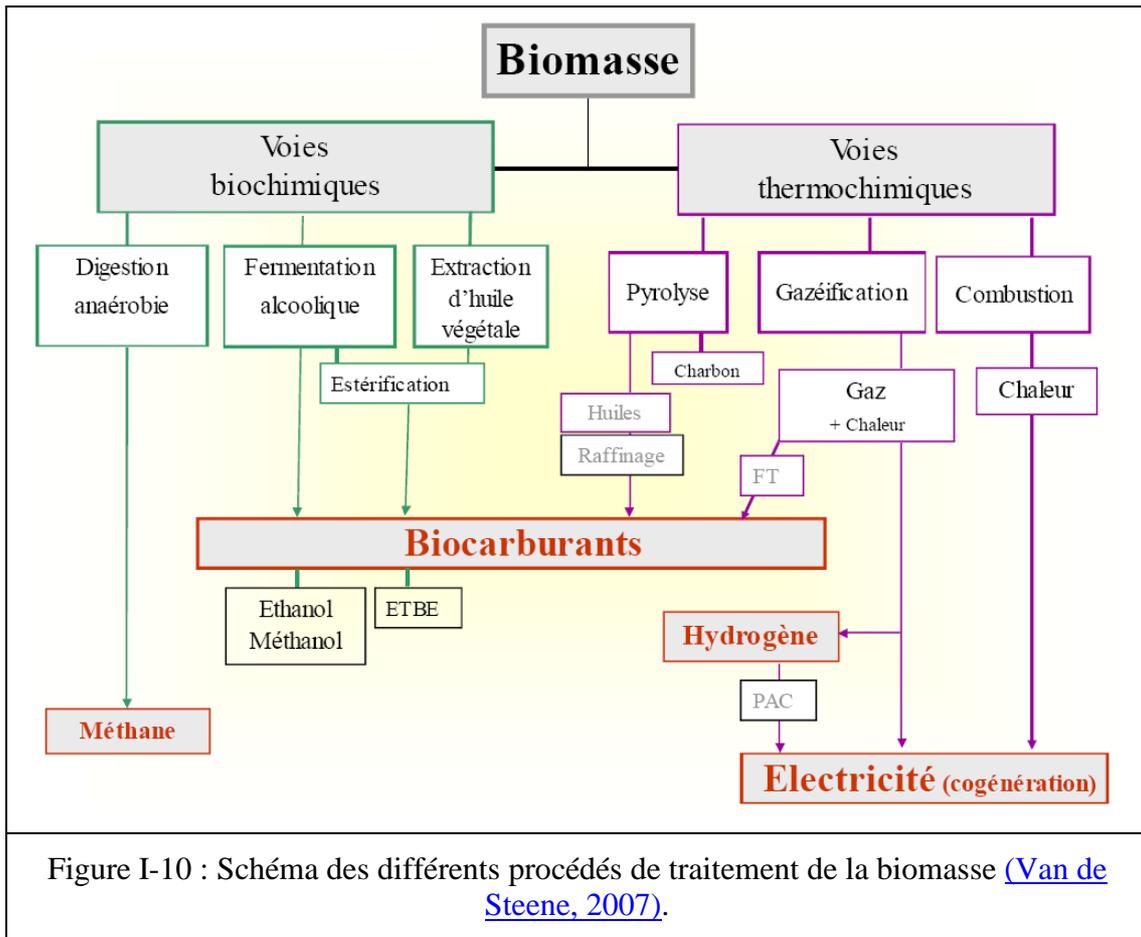
Les Taillis à Très Courtes Rotations (ou TTCR avec 1 à 2 ans de croissance avant la récolte) ont quant à eux un objectif clairement énergétique. Mais là encore la France en est au stade expérimental avec seulement deux expériences régionales, dans le Nord-Pas-de-Calais et en Bretagne avec des surfaces de plusieurs dizaines d'hectares.

Enfin, à propos des cultures annuelles ou pluriannuelles d'herbacées, il a été constaté une forte extension des surfaces agricoles dédiées à un usage énergétique grâce au débouchés offerts par les biocarburants de première génération (bioéthanol et biodiesel) fabriqués à partir de graines oléagineuses (colza, tournesol) ou céréalières (blé, maïs) et des tubercules de betteraves. Ainsi on trouvait en France en 2006 près de 750 000 ha de cultures énergétiques.

Cependant avec les biocarburants de seconde génération, on vise à utiliser l'ensemble des ressources y compris la fraction lignocellulosique des plantes et ainsi à augmenter les rendements matières (en C et H essentiellement). Aujourd'hui c'est la paille (résidu agricole) qui est principalement utilisée dans cette filière. Mais sur les 30 Mt de pailles produites seules 4 à 5 Mt peuvent avoir une utilisation énergétique (les contraintes de retour au sol et l'alimentation animale utilisant le reste). C'est pourquoi des cultures dédiées à des récoltes de plantes entières sont actuellement à l'étude. Pour la France les espèces étudiées sont principalement le triticale (hybride naturel de blé tendre et de seigle), le maïs et le sorgho pour les plantes annuelles, la fétuque, la luzerne, le miscanthus, la canne de Provence, la phalaris ou la phragmite pour les cultures pluriannuelles ([Berthelot, 2009](#)).

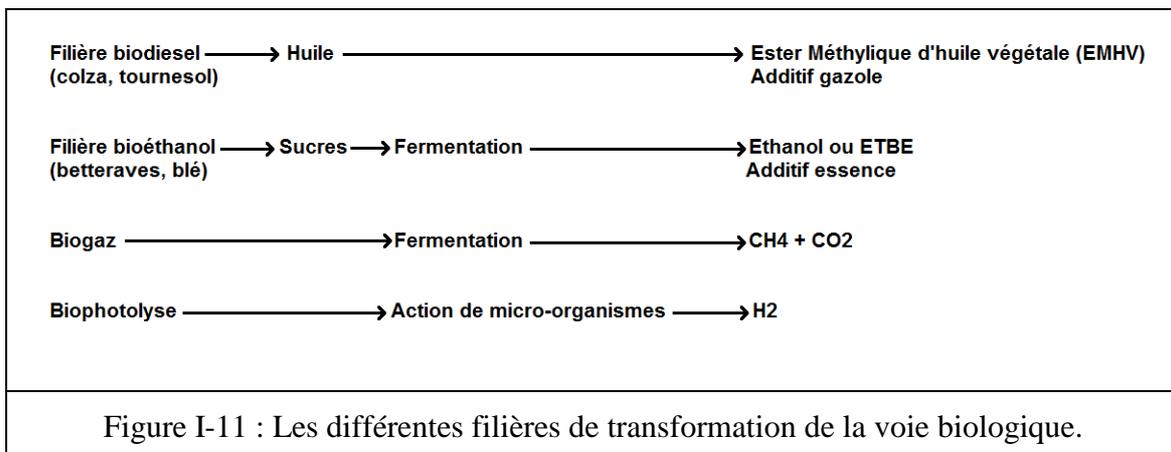
I - 6 - Les différentes voies pour l'utilisation énergétique de la biomasse

On distingue les traitements par voie biologique, à partir d'enzymes et/ou de microorganismes dans des conditions de température et de pression douces, et la voie thermochimique avec des conditions plus sévères (cf. Figure I-10).



I - 6 - 1 - La voie biologique ou voie humide

Il s’agit de convertir la biomasse par le biais d’enzymes ou de microorganismes pour obtenir des gaz ou des additifs de carburants comme on peut le voir sur la Figure I-11.



I - 6 - 1 - 1 - La production d'éthanol

La production d'éthanol à partir de plantes sucrières ou d'amidon est un procédé maîtrisé et déjà utilisé au stade industriel. La production à partir de plantes lignocellulosiques est encore au stade de la R&D mais elle représente une filière d'intérêt car elle permet à faible coût d'assurer un approvisionnement en éthanol à partir de résidus agricoles (bagasse, rafles de maïs, pailles...) et de résidus d'exploitations forestières ou de l'industrie du bois.

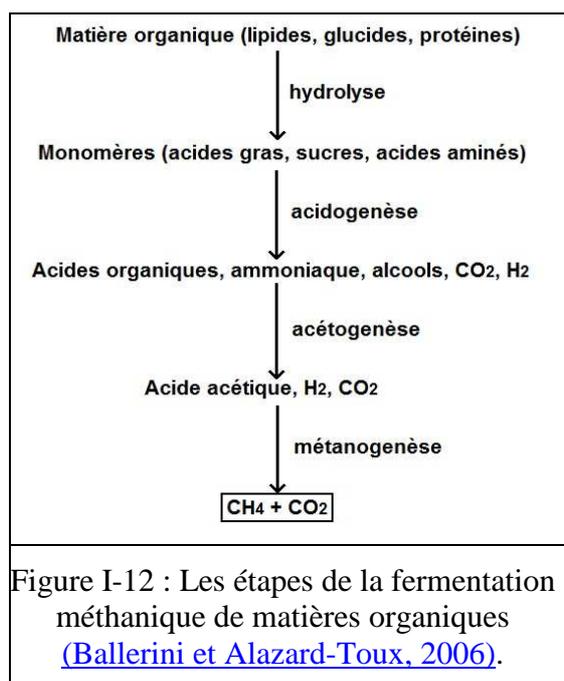
Parmi les composés de la biomasse que sont la cellulose, les hémicelluloses et la lignine, seules les deux premières catégories sont des sources de sucres fermentescibles.

La première étape du procédé consiste donc à prétraiter la biomasse pour extraire cellulose et hémicelluloses afin de les rendre hydrolysables (cf. X - 2 - 1 -).

I - 6 - 1 - 2 - Les autres voies biologiques de valorisation

I - 6 - 1 - 2 - 1 - La fermentation méthanique

La méthanisation est bien adaptée au traitement de déchets humides et d'effluents liquides chargés en matières organiques comme les eaux domestiques usagées, les sous-produits de l'élevage d'animaux (fumiers, lisiers, ...), les déchets des industries papetières ou les boues de stations d'épuration. La décomposition se fait grâce à plusieurs espèces de microorganismes et en plusieurs étapes (cf. Figure I-12) :



I - 6 - 1 - 2 - 2 - La fermentation acétonobutylique

Cette fermentation (ABE pour acétone-butanol-éthanol) génère en priorité du butanol. Elle est réalisée par des bactéries « solvanogènes » du genre *Clostridium* (en particulier *Clostridium acetobutylicum*). La fermentation ABE s'effectue alors selon les équations suivantes :



Une grande variété de sucres simples peut être utilisée (glucose, lactose, saccharose, xylose, arabinose, ribose) mais les polymères comme l'amidon, l'inuline, les dextrines et les xylanes sont aussi des matières premières.

Les mélasses de cannes à sucres et de betteraves, ou les farines de céréales sont les principales sources industrielles de ces sucres.

I - 6 - 1 - 3 - La production d'hydrogène

L'utilisation de micro-organismes sur la biomasse peut également permettre la production d'hydrogène, soit par fermentation des sucres du milieu, soit directement par production photo-biologique comme le voit dans le Tableau I-4.

Types	Outils	Equations bilans
Fermentation anaérobie	Micro-organismes des sources chaudes	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COO}^- + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2$
	Micro-organismes types <i>Citrobacter</i>	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$
Production Photo-biologique	Micro-organismes photoautotrophes	$2\text{H}_2\text{O} + \text{énergie} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2$
	Micro-organismes photohétérotrophes	Exemple : $2\text{CH}_3\text{COOH} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{énergie} \rightarrow 4\text{CO}_2 + 8\text{H}_2$
Tableau I-4 : Production d'hydrogène à partir de biomasse par voies biologiques (Ballerini et Alazard-Toux, 2006).		

I - 6 - 2 - La voie thermochimique ou voie sèche

Il s'agit ici de convertir la biomasse dont le PCI est faible (18 MJ.kg^{-1} pour la biomasse sèche, soit beaucoup moins de que les produits pétroliers pour lesquels le PCI est supérieur à 40 MJ.kg^{-1}) en charbon végétal, en liquides ou en gaz énergétiquement plus intéressants (cf. Tableau I-5).

Produits	Biomasse	Méthanol	Ethanol	ETBE	MTBE	Gazole	Fioul lourd
PCI (MJ.kg^{-1})	18	19,9	26,8	35,8	35,2	42,5	40,7

Tableau I-5 : Comparaison des PCI de matières premières et carburants actuels.

I - 6 - 2 - 1 - La pyrolyse

I - 6 - 2 - 1 - 1 - Définition

La pyrolyse est le processus primaire de conversion thermique de la biomasse en l'absence de réactifs. Ces processus fondamentaux se retrouveront aussi bien dans des processus de pyrolyse que lors de la gazéification, même en présence d'agents oxydants ([Hankalin, 2009](#)).

Sous l'action de la chaleur, les principaux constituants de la biomasse sont convertis en trois types de produits :

- Un solide (charbon végétal) fortement carboné (« char » en anglais).
- Des composés organiques condensables (huiles).
- Des gaz dont les principaux sont CO_2 , CO , H_2 et CH_4 .

La modification des conditions opératoires (températures, temps de séjour, vitesse de chauffage, pression...) conduit préférentiellement à la formation d'un type de produit comme on le voit sur la Figure I-13.

BIOMASSE	Gaz à PCI moyen Rendement: 70-80% en masse Rendement énergétique: 80%	Vitesse de chauffage élevée (>100°C/s) Température élevée (>800°C) Pyrogazéification
	Huiles Rendement: 50-80% en masse Rendement énergétique: 75%	Vitesse de chauffage élevée (>100°C/s) Température faible (500°C) Pyrolyse lente
	Charbon végétal Rendement: 25-35% en masse Rendement énergétique: 60%	Vitesse de chauffage faible (<50°C/s) Température faible (500°C) Pyrolyse lente

Figure I-13 : Produits de la pyrolyse à pression atmosphérique selon les conditions de température et de vitesse de chauffe (rendement énergétique: contenu énergétique des produits/contenu énergétique de la biomasse) ([Ballerini et Alazard-Toux, 2006](#)).

I - 6 - 2 - 1 - 2 - Les mécanismes réactionnels

Les réactions de pyrolyse sont généralement classées en deux catégories :

- Les réactions de pyrolyse primaires qui donnent majoritairement des produits intermédiaires organiques et volatils qui seront impliqués dans les réactions secondaires.
- Les réactions de pyrolyse secondaires qui incluent le craquage des produits de pyrolyse primaires et conduisent à la formation de produits solides (charbon de bois, coke et suies) et liquides (huiles de pyrolyses) ([Bridgwater, 1996](#)).

Les mécanismes mis en jeu ont été étudiés pour la biomasse dans son ensemble mais aussi pour chacun de ces trois constituants majeurs (cellulose, lignine et hémicelluloses). Les mécanismes les mieux connus sont ceux sur la cellulose grâce aux connaissances sur sa structure et sa composition. Les détails des études menées pour établir des modèles sont donnés en annexe (cf. XIII -). Pour la compréhension des mécanismes qui nous intéressent nous retiendrons que la pyrolyse de la biomasse lignocellulosique peut très certainement être traité comme une combinaison des réactions de ces composés principaux ([Miller et Bellan, 1996](#) ; [Miller et Bellan, 1997](#) ; [Manya et Velo, 2003](#) ; [Muller-Hagedorn et Bockhorn, 2003](#) et [Svenson et Peterson, 2004](#)).

Les modèles proposés pour la pyrolyse de la cellulose sont souvent étendus à la biomasse, la cellulose représentant 45-50 % de la masse de la biomasse. Mais certains auteurs

([Thurner et Mann, 1981](#) et [Dibiasi et Branca, 2001](#)) se sont basés sur le schéma de pyrolyse du bois (cf. Figure XIII-4) pour calculer les constantes cinétiques (cf. Tableau I-6).

Réaction	$K_{o,i}$ (s^{-1})	E_{ai} ($kJ.mol^{-1}$)	Sources
1	$1,4.10^4$	89	(Thurner et Mann, 1981)
	$4,4.10^9$	153 ± 18	(Dibiasi et Branca, 2001)
2	$4,1.10^6$	113	(Thurner et Mann, 1981)
	$1,5.10^{10}$	149 ± 17	(Dibiasi et Branca, 2001)
3	$7,4.10^5$	107	(Thurner et Mann, 1981)
	$3,3.10^6$	112 ± 14	(Dibiasi et Branca, 2001)

Tableau I-6 : Constantes cinétiques de la décomposition du bois.

Un schéma plus complet de la pyrolyse du bois est proposé par ([Evans et Milne, 2000](#)). Ils prennent en compte la notion de « sévérité de la pyrolyse » correspondant à l'augmentation de la température, de la vitesse de chauffage et du temps de séjour (cf. Figure I-14). Ils intègrent les conditions extrêmes menant à des réactions tertiaires qui apparaissent ici pour expliquer la formation des suies et des composés organiques volatils.

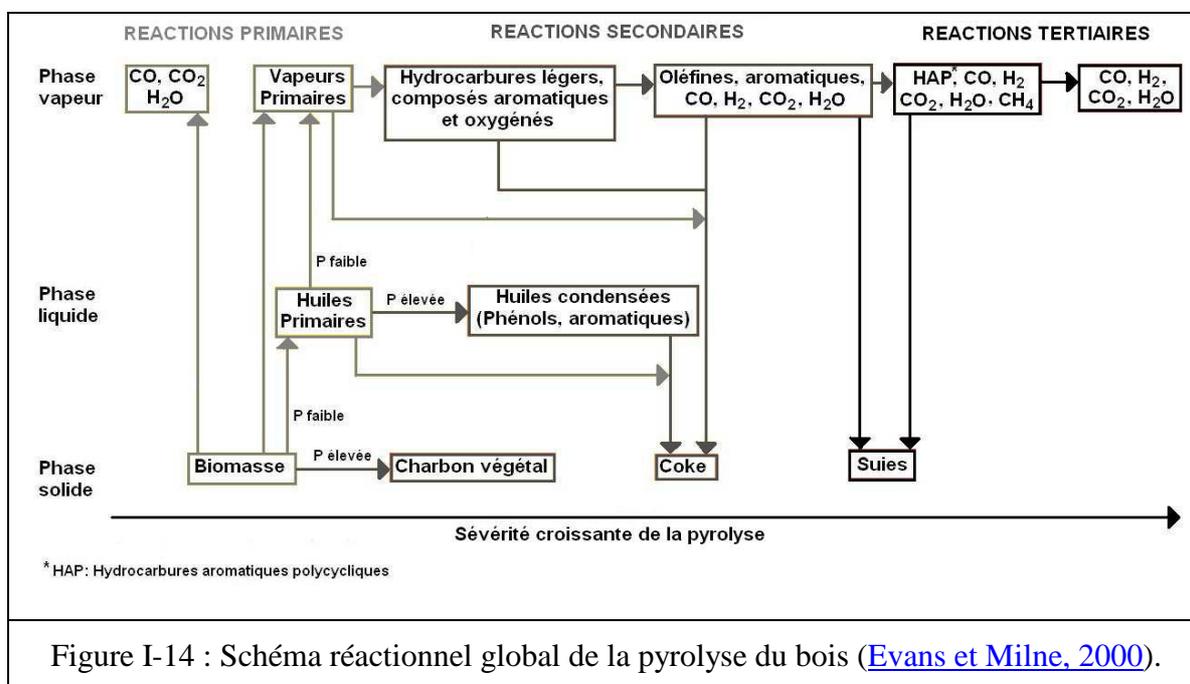


Figure I-14 : Schéma réactionnel global de la pyrolyse du bois ([Evans et Milne, 2000](#)).

I - 6 - 2 - 1 - 3 - Les paramètres réactionnels de la pyrolyse

I - 6 - 2 - 1 - 3 - 1. La température de réaction

La température est incontestablement l'un des paramètres les plus importants dans la conversion thermochimique de la biomasse, il est cependant étroitement lié à la vitesse de chauffage. Il conditionne en particulier le degré de conversion de la biomasse en produits solides, liquides et gazeux.

Ainsi lorsque la température augmente :

- La quantité des gaz formée augmente. En effet, l'augmentation de la température favorise le craquage des vapeurs condensables et donc la formation de gaz ([Corella et Monzon, 1988](#) et [Demirbas, 2002](#)).
 - La quantité d'hydrogène formée augmente du fait du craquage des hydrocarbures ([Corella et Monzon, 1988](#), [Zanzi et Sjostrom, 2002](#) et [Li et Xu, 2004](#)).
 - La quantité des hydrocarbures formée diminue. A des températures de 1873-2073 K aucun hydrocarbure en C₂ ou C₃ n'est détecté ([Corella et Monzon, 1988](#)).
 - La quantité de CO formée augmente ([Corella et Monzon, 1988](#) et [Zanzi et Sjostrom, 2002](#)).
 - Le rapport H₂/CO augmente ([Li et Xu, 2004](#)).
 - La quantité de CO₂ formée diminue ([Corella et Monzon, 1988](#) et [Zanzi et Sjostrom, 2002](#)).
 - La quantité de CH₄ formée diminue ([Corella et Monzon, 1988](#)).
- La quantité des gaz condensables formée diminue.
- La quantité de char formée diminue.
 - Les pourcentages de H et de O contenus dans ce char diminuent.
 - Le pourcentage de C dans les gaz augmente ([Demirbas, 2002](#)).
 - La porosité du char augmente du fait de la dévolatilisation intense à haute température ([Zanzi et Sjostrom, 2002](#)).

I - 6 - 2 - 1 - 3 - 2. La vitesse de chauffage

Ce paramètre est à mettre en relation avec la température finale de pyrolyse. Deux cas de figures se présentent ([Couhert, 2007](#)) :

- A basse température (jusqu'à 500°C), lorsque la vitesse de chauffage augmente, le rendement en gaz diminue, en gaz condensables augmente et en char diminue.

- A haute température (supérieure à 500°C), lorsque la vitesse de chauffage augmente, le rendement en gaz augmente (formation des gaz rapide et augmentation de la pression interne qui entraîne une expulsion brutale des gaz), en gaz condensables et en char diminue.

([Li et Xu, 2004](#)) attribue ces résultats de pyrolyse à haute température (800°C) à deux réactions : la gazéification du char et le réformage à la vapeur d'eau des produits de pyrolyse intermédiaire. En effet à haute température il est possible que séchage et pyrolyse soient simultanés permettant ainsi les réactions entre vapeur d'eau et produits de pyrolyse.

Une autre explication est avancée par ([Zanzi et Sjoström, 1996](#)) à propos de la faible production du char concernant la formation d'un composé intermédiaire (à faible degré de polymérisation) de la cellulose. En effet la formation de celui-ci est directement responsable des rendements élevés en char. Or, sa formation se déroule à des températures inférieures à 300°C.

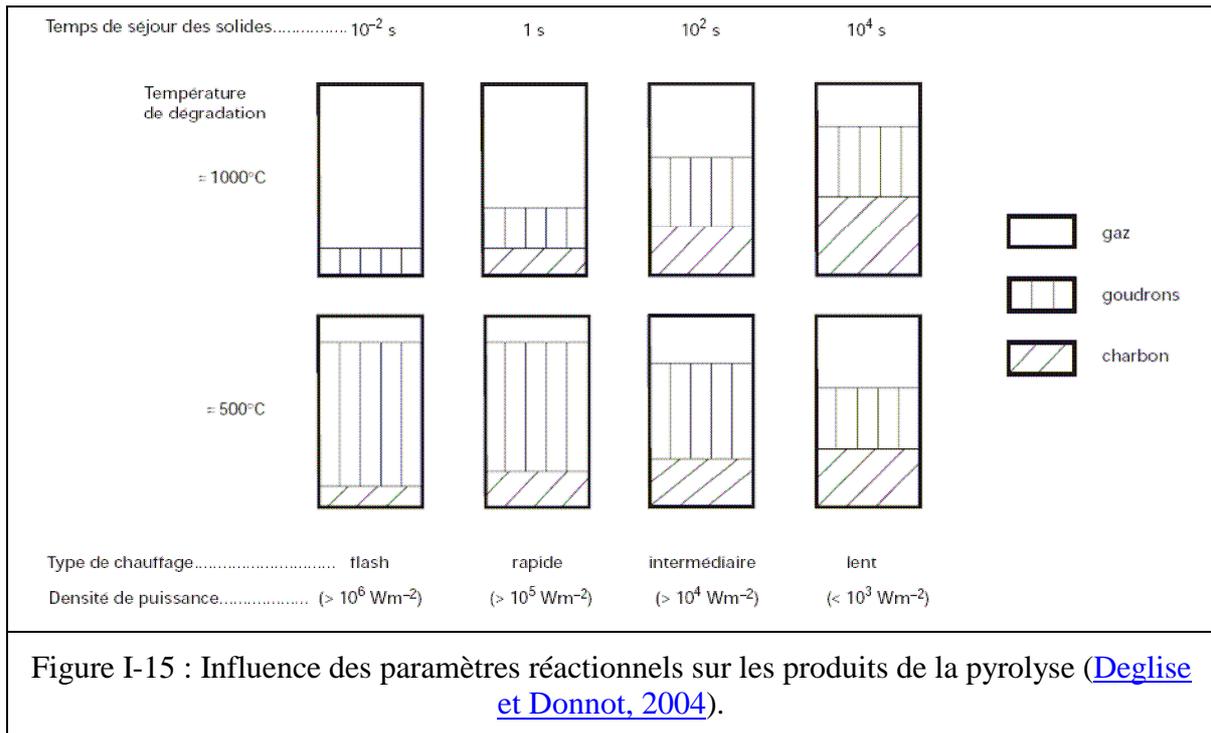
Dans des conditions de hautes températures, avec des vitesses élevées de chauffage, la biomasse reste peu de temps à des températures inférieures à 300°C et donc il se forme peu de composés intermédiaires et peu de char. Et le char obtenu présente une grande porosité et donc une grande réactivité.

I - 6 - 2 - 1 - 3 - 3. Pyrolyses lentes, rapides et flash

En fonction des deux paramètres que sont la température et le temps de séjour, une classification des pyrolyses a été proposée ([Demirbas, 2004](#)) :

- La pyrolyse lente (ou conventionnelle) réalisée à des températures comprises entre 230 et 680°C, avec des vitesses de chauffage entre 0,1 et 1 K.s⁻¹.
- La pyrolyse rapide se produit avec des températures allant de 580 à 980°C, et des vitesses de chauffage comprises entre 10 et 200 K.s⁻¹.
- La pyrolyse flash est réalisée à des températures comprises entre 780 et 1030°C avec des vitesses de chauffage supérieures à 1000 K.s⁻¹.

En fonction du type de pyrolyse appliquée à la biomasse, les produits obtenus seront de quantités et de qualités différentes comme on le voit sur la Figure I-15 :



I - 6 - 2 - 1 - 3 - 4. Les temps de séjour

On distingue le temps de séjour du solide de celui des vapeurs primaires. Celui du solide peut varier de quelques secondes à quelques minutes et conditionne principalement la qualité finale du charbon végétal. Plus le temps de séjour sera long et plus le taux en matières volatiles sera faible, ainsi le rendement massique en charbon végétal diminue avec l'augmentation du temps de séjour.

Le temps de séjour des vapeurs de pyrolyse est déterminant sur la répartition des fractions liquide et gazeuse et sur la nature des composés condensables. Ainsi des conditions modérées (temps de séjours inférieurs à cinq secondes et températures inférieures à 450°C) vont limiter les réactions secondaires et favoriser la production de liquides. A l'inverse des conditions plus sévères (temps de séjour long et températures supérieures à 450°C) favorisent les réactions secondaires, voire tertiaires de recombinaison et de craquage conduisant à la formation de gaz et de solide (coke et suies).

I - 6 - 2 - 1 - 3 - 5. La pression

Son influence s'expliquerait par son action indirecte sur le temps de séjour des vapeurs primaires. Ainsi l'augmentation de pression augmente les rendements en char. On atteint alors des taux de conversions jusqu'à 40 % en masse. A l'inverse les faibles pressions

(15 kPa) favorisent la production d’huiles au détriment du gaz et du charbon ([Antal et Varhegyi, 1998](#)) (cf. Tableau I-7).

Produits de pyrolyse (%massique sur le sec)	Pyrolyse lente (0,1 Mpa)	Pyrolyse lente sous pression (>0,4 Mpa)	Pyrolyse lente Sous vide (15 Kpa)
Huiles	30-35	25-30	60-65
Gaz	25-30	20-25	15-20
Charbon végétal	20-35	30-40	15-20

Tableau I-7 : Evolution des pourcentages relatifs de solides (char), liquides (huile) et gaz en fonction des conditions de pression lors de la pyrolyse de la biomasse ([Ballerini et Alazard-Toux, 2006](#)).

I - 6 - 2 - 1 - 3 - 6. La granulométrie de la biomasse

La granulométrie a une incidence sur le temps de séjour des vapeurs primaires à l’intérieur de la particule et donc sur le déroulement des réactions secondaires et des réactions hétérogènes solides-gaz.

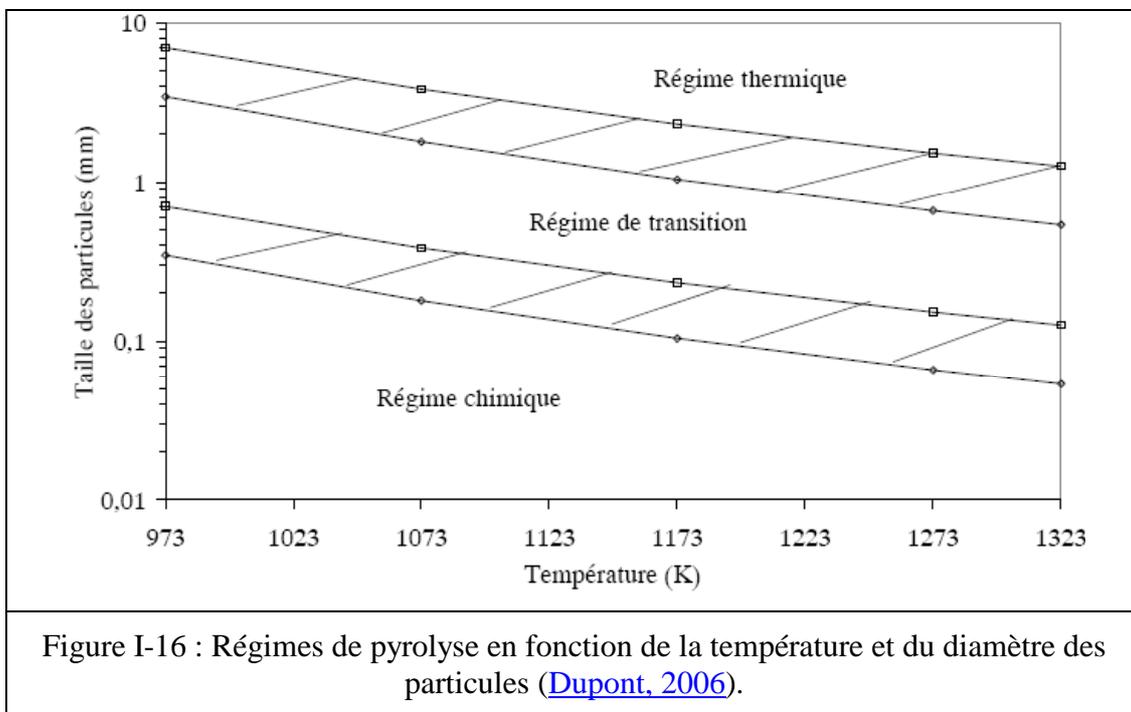
Une granulométrie importante constitue une barrière diffusionnelle pour les vapeurs primaires qui sont maintenues dans la matrice solide carbonée à température élevée et qui réagissent pour former des produits secondaires gazeux et solides. Dans le cas d’une pyrolyse en lit fixe des petites particules constituent un lit compact et à faible porosité qui va limiter les échanges gazeux et les transferts thermiques, limitant ainsi le fonctionnement du réacteur. En revanche, pour une pyrolyse flash la volatilisation des gaz doit se faire rapidement donc les particules fines (inférieures à 6 mm) et des lits de particules non compacts seront privilégiés pour favoriser des temps de séjours intra-particulaires faibles.

Dans ses études sur la vapogazéification de la biomasse ([Dupont, 2006](#)) établit une corrélation entre la taille des particules et les mécanismes prédominant lors de la pyrolyse en fonction de la température (cf. Figure I-16). On distingue alors plusieurs régimes de pyrolyse en comparant les temps caractéristiques des transferts de chaleur avec celui de la réaction chimique.

Dans les cas où les temps caractéristiques des réactions chimiques seront plus grands que ceux des transferts thermiques, nous aurons un régime de pyrolyse dit chimique. C’est le cas pour de petites particules dont la taille est comprise entre 0,1 et 1 mm. Les particules sont alors considérées comme isothermes et l’étape limitante est la chimie de la réaction.

A l'inverse si les temps caractéristiques des transferts de chaleur sont plus importants que les temps caractéristiques des réactions chimiques on se retrouve en régime thermique. La particule n'est plus isotherme et les phénomènes limitants sont les transferts de chaleur internes à cause de la faible conductivité thermique du bois ([DiBlasi, 2002](#)). Le front de réaction qui se déplace dans la particule est extrêmement fin puisque la réaction est quasi-instantanée. C'est le cas pour des particules de plusieurs millimètres.

Entre ces deux zones, représentées sur la Figure I-16 se trouve un régime transitoire limité par des zones épaisses prenant en compte les incertitudes de mesure liées en particulier à la difficulté d'observation de l'avancement de la réaction.



I - 6 - 2 - 1 - 3 - 7.L'humidité de la biomasse

La teneur en eau qui peut aller jusqu'à 50 % de la masse après récolte des matières végétales présente plusieurs inconvénients pour la pyrolyse :

- Elle affecte négativement le rendement énergétique (comme pour toutes les transformations thermochimiques).
- Elle limite les phénomènes de transfert de chaleur.
- Elle augmente les temps de réactions en particulier quand la granulométrie est importante.

- Elle affecte la qualité des produits obtenus, notamment des liquides produits, en diminuant leur pouvoir calorifique et en favorisant une séparation entre phase aqueuse et huiles de pyrolyse.

Par conséquent, dans les procédés traditionnels de décomposition thermique de la biomasse, une étape de séchage est nécessaire en préalable à toute pyrolyse pour atteindre 8-10 %.

I - 6 - 2 - 1 - 3 - 8.La teneur en cendres

Les cendres issues de la biomasse sont constituées de matières minérales (cf. Tableau I-2). Or la présence même en quantités très faibles de ces minéraux peut avoir un effet catalytique ou inhibiteur sur la pyrolyse ([Shafizadeh, 1968](#)).

Par exemple ([Byun et Choi, 2002](#)) remarquent que les oxydes de cuivre, zinc et aluminium catalysent les réactions de gaz à l'eau à plus basse température (200-300°C).

Pour mieux comprendre ces phénomènes ([Raveendran et Ganesh, 1995](#)) observe les réactions de pyrolyse sur une biomasse déminéralisée. Il en conclue que :

- La déminéralisation augmente le rendement en résidu solide carboné.
- Le rendement en liquide augmente avec la déminéralisation.
- L'imprégnation en chlorure de zinc et chlorure de potassium de biomasse déminéralisée diminue le rendement en char et en liquides.
- Les fortes concentrations en sels diminuent les rendements en liquides.
- Seuls les cations ont un effet sur les rendements en liquides et en gaz.

En conclusion, l'absence de matière minérale favorise la production de char et de liquides alors que les sels comme le chlorure de zinc diminuent leur rendement.

I - 6 - 2 - 2 - La gazéification

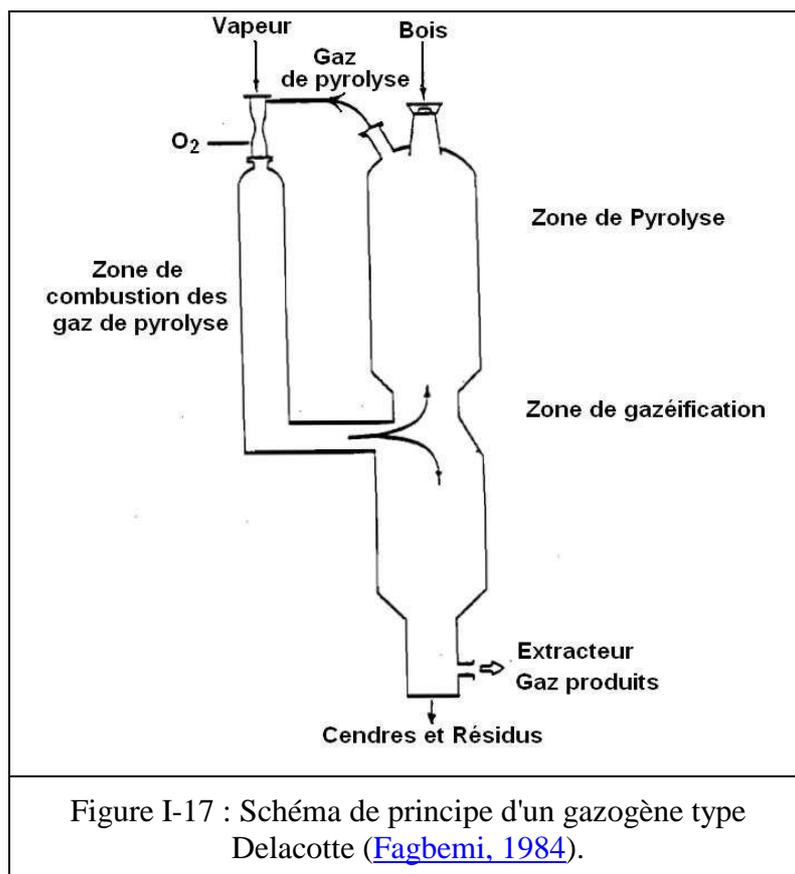
I - 6 - 2 - 2 - 1 - Définition

A l'inverse de la pyrolyse, la réaction de gazéification s'opère en présence de gaz réactif (air, oxygène ou vapeur d'eau). L'objectif est la conversion de la biomasse solide en un mélange gazeux, appelé gaz de synthèse ou syngas, principalement constitué de CO, H₂, CO₂, H₂O et CH₄ et d'autres hydrocarbures légers (inférieurs à C₃).

Ce mélange gazeux doit être nettoyé en fonction des procédés et de la matière première pour éliminer les particules fines, les métaux alcalins, les goudrons, les vapeurs

organiques condensables, les composés soufrés, chlorés et nitrés. Une fois « propre » ce gaz pourra servir pour se substituer aux énergies fossiles pour ([Babu et Hofbauer, 2004](#)) :

- la combustion moteur pour la traction automobile (exemple : le gazogène Delacotte (cf. Figure I-17)),
- la combustion pour la co-génération d'électricité et de chaleur avec un meilleur rendement que la combustion seule grâce à l'augmentation de température du gaz de combustion. Ce rendement peut atteindre 40 % du PCI de la biomasse initiale ([Rutberg et al., 2011](#)),
- la synthèse chimique avec un gaz riche en CO et H₂ qui peut donner du méthanol via le procédé Choren (Freiberg Allemagne) ou des hydrocarbures pour carburants diesel par les procédés de type Fischer-Tropsch. (cf. XV -),
- la production d'hydrogène par vapogazéification ou hydrogazéification (réaction de water-gaz shift).



Pour la combustion, le gaz de synthèse peut contenir du méthane et des composés plus lourds mais la synthèse de biocarburants impose un gaz épuré de ces composés et des taux de conversion en CO et H₂ maximaux.

De plus, pour être efficace dans une synthèse de type Fischer-Tropsch, le rapport molaire H₂/CO doit être idéalement proche de deux et nécessite donc un apport supplémentaire externe d'hydrogène ou des réactions de water-gaz shift pour changer le rapport H₂/CO issus du procédé qui est plus proche de 1.

I - 6 - 2 - 2 - 2 - Les mécanismes réactionnels

La gazéification est une réaction hétérogène (solide-gaz) endothermique. Elle intervient après la pyrolyse de la biomasse sur le résidu fortement carboné. En parallèle de ces réactions hétérogènes il existe des réactions homogènes en phase gazeuse (cf. Tableau I-8).

Réactions	Equations bilan	ΔH (kJ.mol ⁻¹) (Données HSC 4) (Roine, 1994)
<i>Réactions hétérogènes</i>	$C(s) + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO$	-110,8
	$C(s) + O_2 \leftrightarrow CO_2$	-393,5
	$C(s) + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,2
	$C(s) + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172,4
	$C(s) + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,7
<i>Réactions homogènes</i>	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41,1
	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-205,9
	$CO + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO_2$	-282,9
	$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$	-241,8
Tableau I-8 : Enthalpies des réactions de gazéification.		

L'apport d'énergie nécessaire à la réalisation des réactions endothermiques peut être effectué par une combustion partielle de la biomasse mais le CO₂ et l'H₂O obtenus alors seront perdus pour la formation de biogaz et le rendement matière en sera diminué. Pour obtenir un rendement matière maximum il faut donc un apport d'énergie externe.

I - 6 - 2 - 2 - 3 - Gazéification globale de la biomasse

L'équation globale de la réaction de gazéification est obtenue à partir de la formule brute moyenne de la biomasse ([Robert, 1985](#)) : $C_6H_9O_4$. Avec un PCI pour le bois qui varie entre $15,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ et 19 MJ.kg^{-1} (en fonction des espèces végétales) et une enthalpie standard de formation de $-6,1 \pm 1,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ ([Boissonnet et Seiler, 2003](#)).

La transformation idéale de la biomasse devrait s'effectuer selon l'équation théorique décrite à la Figure I-18 :

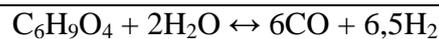


Figure I-18 : Equation bilan globale de la gazéification de la biomasse.

Le rapport massique idéal H_2O /biomasse est donc de 20 %. Et le rapport molaire, et donc volumique H_2/CO obtenu, est de l'ordre de 1, nécessitant un enrichissement en hydrogène pour les procédés de synthèse ultérieurs de type Fischer-Tropsch.

La composition réelle du gaz obtenu est bien entendu fonction des conditions de température, de temps de séjour, de vitesse de chauffage, de pression et du type de matière première.

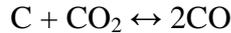
I - 6 - 2 - 2 - 4 - Les paramètres réactionnels de la gazéification

I - 6 - 2 - 2 - 4 - 1. La taille des particules de biomasse

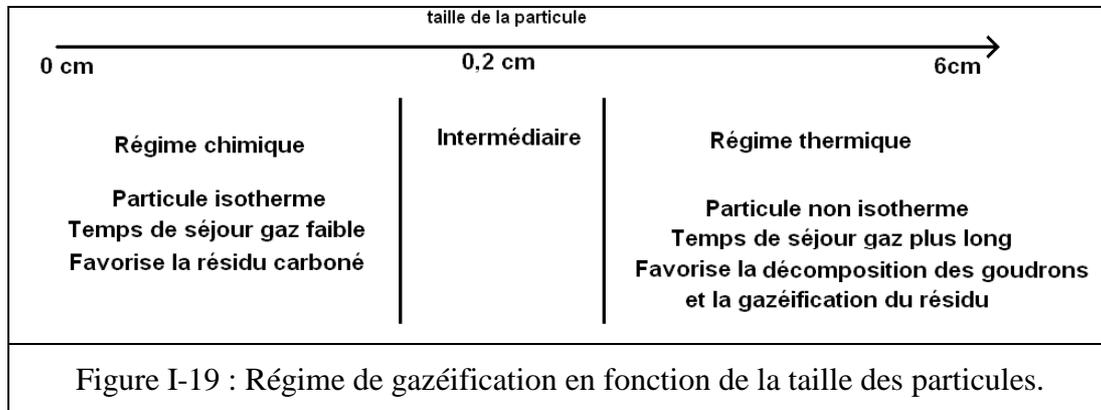
Ce facteur intervient sur les transferts de chaleur et de gaz à l'intérieur de la particule. En effet, plus la particule de biomasse sera petite et plus les transferts de chaleur seront efficaces et seules les cinétiques chimiques seront limitantes. Par conséquent cela entraîne l'apparition des réactions jusqu'au cœur de la particule de façon quasiment instantanée et la volatilisation rapide des composés.

A l'inverse, lorsque la particule est plus grosse, les transferts de chaleur contrôlent les réactions, on passe en régime thermique ([Boissonnet et Seiler, 2003](#)) et les transferts de chaleurs deviennent prépondérants dans le contrôle des réactions, ils deviennent le facteur limitant. L'augmentation de volume des particules allonge le temps de séjour des gaz dans la particule et favorisent les réactions hétérogènes, augmentant la gazéification du résidu et le rendement en goudrons en avantageant les réactions intra-particulaires. Les transferts de masse sont également plus longs du fait de l'augmentation de volume participant à

l'accroissement de la gazéification du résidu à travers les réactions suivantes ([Chen et Andries, 2003](#)) :



([Maa et Bailie, 1973](#)) ont étudié le passage du régime thermique en régime chimique vis à vis de la taille des particules. Ils concluent que le régime chimique est prépondérant pour les particules inférieures à 0,2 cm. Entre 0,2 et 6 cm on trouve une zone intermédiaire où transferts de masse et transferts de chaleur sont du même ordre de grandeur, alors que pour les particules de plus de 6 cm, les réactions sont uniquement contrôlées par les transferts thermiques (cf. Figure I-19).



I - 6 - 2 - 2 - 4 - 2. La structure de la particule (porosité)

Plus la porosité de la matière première sera importante, plus la surface de réaction sera grande et la diffusion des gaz réactifs et des produits facile. Il en résulte une homogénéité de température à l'intérieur de la particule et donc une homogénéité de réactions.

En revanche lorsque la porosité diminue, les températures ne sont plus homogènes et les zones de réaction seront plus étroites. Par conséquent les phénomènes de séchage, de pyrolyse et de gazéification se passeront simultanément sur de petites épaisseurs donnant des produits hétérogènes ([Kirubakaran et Sivaramakrishnan, 2009](#)).

Ce phénomène est différent entre les bois durs (feuillus) et les bois tendres (résineux, conifères). Par exemple, ([Grønli et Varhegyi, 2002](#)) remarquent que dans le cas de bois tendres où la porosité est plus importante, les phénomènes de gazéification débutent à plus

basse température grâce à la surface de réaction plus importante et à la meilleure diffusivité des gaz.

I - 6 - 2 - 2 - 4 - 3. La forme des particules



Figure I-20 : Photographie de pellets ou granulés de bois.

Les résidus et déchets se présentent sous la forme de poudres ou de petites particules hétérogènes. Pour homogénéiser la matière première et réduire la taille des installations, les résidus sont souvent compactés sous forme de pellets tels que l'on peut voir sur la Figure I-20 ([Kirubakaran et Sivaramakrishnan, 2009](#)). Ce changement entraîne une modification de la taille des particules mais aussi de leur porosité. En effet le pellet, ou granulé de bois, est un combustible issu du compactage des sous-produits de la première transformation du bois comme la sciure qui est affinée, séchée puis fortement compressée sans colle ni

additif. Ils sont généralement issus du compactage de sciures de résineux mais certains ajoutent parfois des sciures de feuillus.

I - 6 - 2 - 2 - 4 - 4. L'environnement gazeux

La présence de gaz réactifs tels que l'air ou l'oxygène mène généralement à une gazéification complète alors qu'un environnement inerte (argon/azote), en favorisant la dévolatilisation produira plus de résidus solides carbonés ([Kirubakaran et Sivaramakrishnan, 2009](#)).

D'autres observations sont faites par ([Lapuerta et Hernandez, 2008](#)) lors de ces études concernant l'effet du rapport biomasse/air sur la qualité des produits obtenus. Ils remarquent une diminution des concentrations de CO, H₂ et CH₄ dans les gaz obtenus lorsque le rapport biomasse/air diminue à cause d'une plus grande disponibilité de l'oxygène pour former du CO₂ ($C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ et $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$) et de l'eau ($H_2 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow H_2O$).

En revanche lorsque le rapport biomasse/air croît, la production de gaz d'intérêt n'augmente pas brutalement. Il existe même un effet inhibiteur des mélanges trop riches en biomasse sur la production de CO. La proportion de gaz réactif est donc un paramètre très important à prendre en compte lors du dimensionnement d'un réacteur.

I - 6 - 2 - 2 - 4 - 5. Le flux du milieu gazeux

Si le flux gazeux est suffisamment important pour balayer les gaz volatils dès leur formation alors cela peut limiter les réactions hétérogènes solides-gaz et favoriser la production du résidu carboné ([Williams et Besler, 1993](#)).

A l’opposé, un environnement statique donnera la possibilité à ces réactions d’avoir lieu dans le résidu et la réaction de gazéification sera alors plus complète ([Safi et Mishra, 2004](#)).

I - 6 - 2 - 2 - 4 - 6. La vitesse de chauffe

([Bridgwater, 1990](#)) étudie l’influence des paramètres tels que la vitesse de chauffage sur les produits issus de pyrolyses et constate que la formation de résidus solides augmente avec la diminution de la vitesse de chauffage. Un maximum de génération pour le char est même observé à basse vitesse et basse température finale grâce aux réactions de repolymérisation des gaz.

De même il analyse les résultats de pyrolyses flash et constate une diminution de production de résidus solides et une augmentation de génération de liquides riches en hydrocarbures ou biocarburants. Cela s’explique par le manque de temps, en pyrolyse flash, pour que se fassent les réactions secondaires et le craquage des goudrons.

([Chen et Andries, 2003](#)) quant à eux concluent dans leurs études sur l’effet des paramètres sur la gazéification que les vitesses de chauffage rapides conduisent à des générations élevés de gaz.

D’autres observations ont été réalisées par ([Williams et Besler, 1993](#)), lorsque la vitesse de chauffe augmente :

- La formation de résidu diminue et proportionnellement les productions en gaz et liquides augmentent.
- Les hydrocarbures obtenus présentent des poids moléculaires plus faibles.
- Les quantités de C et H dans les huiles augmentent alors que celles de S et O diminuent.
- La valeur énergétique des huiles et des résidus obtenus est quasiment indépendante de la vitesse et sont respectivement de 23 et 32 MJ.kg⁻¹.
- Les rendements de conversion en CO, CO₂, H₂, CH₄ et C₂H₆ augmentent.
- La valeur énergétique du gaz est indépendante de la vitesse de chauffe au-delà de 5 K.min⁻¹.

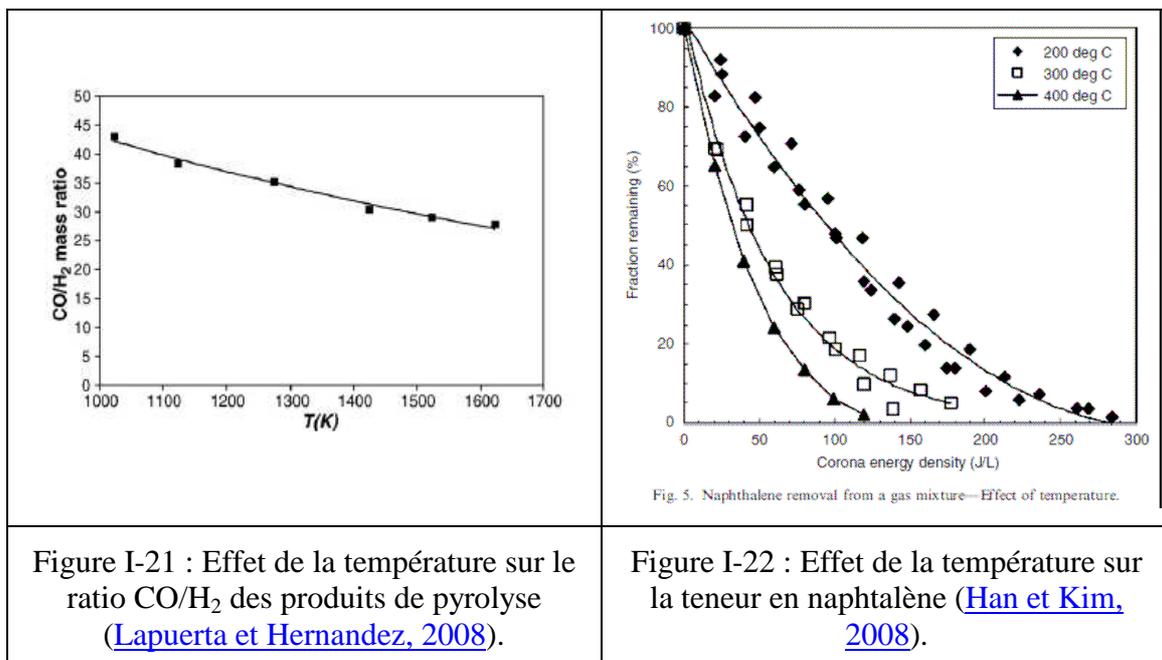
- Le rendement maximum pour la production de char correspond à une température finale basse (300°C) quelle que soit la vitesse.

I - 6 - 2 - 2 - 4 - 7. La température

Dans ces études sur les effets de la température sur la gazéification, ([Lapuerta et Hernandez, 2008](#)) observe que la production des composés principaux des gaz (CO, H₂ et CH₄) augmente avec la température. Il avance plusieurs explications à cela :

- Les hautes températures entraînent un déplacement des équilibres des réactions hétérogènes solides-gaz (augmentation de la production de gaz au détriment du solide) et des réactions de gazéification ($C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$ et $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$).
- Les hautes températures entraînent une vitesse de chauffage plus importante et donc favorisent la formation de matières volatiles durant le début de la gazéification.
- Les hautes températures favorisent un réformage des gaz lourds et un craquage des goudrons alors que les repolymérisations n'auront pas lieu ([Han et Kim, 2008](#)) (cf. Figure I-22).

En revanche le taux de conversion de carbone reste le même quelque soit la température car l'activation des réactions et de la production de matières volatiles est compensée par un temps de séjour plus court. ([Lapuerta et Hernandez, 2008](#)) observe aussi un effet sur le rapport H₂/CO qui augmente avec la température (cf. Figure I-21).



I - 6 - 2 - 2 - 4 - 8.La pression

Un autre paramètre peut intervenir dans la formation de CH₄ : la pression. Selon le principe de Le Chatelier, une augmentation de la pression, à température constante, ira dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz produite et se traduira par une augmentation de la production de méthane, par le biais notamment des réactions suivantes : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ et $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ([Valin et Ravel, 2010](#)).

I - 7 - Conclusion sur le contexte de l'étude

Dans le cadre de la recherche actuelle d'énergies alternatives la biomasse lignocellulosique représente une source de carbone non négligeable. Les biocarburants ont pour vocation une exploitation durable de cette ressource et les procédés thermochimiques permettent en ce sens une grande flexibilité vis-à-vis de la ressource et un rendement de conversion plus important que les procédés actuels.

La gazéification de la biomasse est l'étape indispensable à ces procédés thermochimiques. Les études qui précisent les mécanismes de cette réaction sont peu nombreuses car l'observation des réactions chimiques, des transferts de masses et de chaleurs à hautes températures sont délicates. Néanmoins, les effets des paramètres réactionnels durant la gazéification sur la nature des produits obtenus ont été observés et nous permettent d'anticiper nos besoins en termes de température, de pression, de taille et de porosité des particules si nous voulons obtenir un syngaz utilisable pour la synthèse de carburants liquides.

Les technologies existantes mettent en œuvre ces connaissances pour produire du gaz de synthèse, cependant certains problèmes demeurent. L'étude, non exhaustive, de ces procédés, nous permettra de faire un point sur les difficultés rencontrées lors de la gazéification. Cela nous permettant par la suite de diriger nos travaux afin de tenter de répondre à ces problèmes.



II - ETAT DE L’ART DES PROCEDES DE GAZEIFICATION

II - 1 - Les procédés de gazéification hors plasma

Les réacteurs de gazéification de biomasse industriels sont dérivés des procédés développés pour la gazéification du charbon et se classent en différentes catégories :

- les lits fixes à co-courant ou à contre-courant,
- les lits fluidisés,
- les lits circulants,
- les flux entraînés (ou en courant fluide)

Les détails sur ces procédés, tous autothermiques, c’est-à-dire qu’une partie importante de la ressource est brûlée pour fournir l’énergie nécessaire aux réactions endothermiques de gazéification. Ils sont pour la plupart reportés en annexe (cf.XVI -) nous permettant de comprendre leur fonctionnement à l’aide de schémas et de descriptions. Mais dans le cadre de notre étude, il est plus intéressant de s’attarder sur les avantages et les inconvénients de ces procédés, afin d’en retirer les éléments indispensables à notre étude. Ces données sont regroupées dans le Tableau II-1 :

Types de réacteurs	T (K)	P (bar)	Temps de séjour du solide	Puissances (MWé)	Avantages	Inconvénients	Exemples de procédés
Réacteur à lit fixe contre-courant (updraft)	773-1273	1-30	Plusieurs heures	1-10	Simplicité Bien maîtrisée (technologie ancienne) Flexibilité vis-à-vis de la granulométrie et de l’humidité de la biomasse Utilisation de l’énergie sensible des gaz produits Peu de particules dans le gaz produit	Très mauvaise efficacité des transferts de chaleur et de masse Mauvais contrôle de T (points chauds) Forte teneur en goudrons (100 g.Nm ⁻³ gaz) Puissance limitée	Lurgi (Sasol, Afrique du Sud ; Schwarze Pumpe, Allemagne) Babcock-Wilcox (Danemark)
Réacteur à lit fixe co-courant (downdraft)	773-1273	1	Plusieurs heures	0,01-1	Simplicité Bien maîtrisé Très faible teneur en goudrons (0,01-0,5 g.Nm ⁻³ gaz) Conversion du carbone supérieure à celle en lit fixe contre-courant Peu de particules dans le gaz produit	Très mauvaise efficacité des transferts de chaleur et de masse Mauvais contrôle de T (points chauds) Exigences sur la biomasse (taille des particules élevée, humidité<15%) Fusion des cendres Puissance limitée (1 Mwé)	AEW (Inde), Wellman (Royaume-Uni)
Réacteur à lit fluidisé bouillonnant	1073 - 1273	1	Plusieurs heures (jusqu’à conversion complète)	1-50	Très bonne efficacité des transferts de chaleur et de masse Bon contrôle de T Faible teneur en goudrons (quelques g.Nm ⁻³ gaz) Utilisation possible d’un catalyseur	Teneur en CH ₄ plus élevée qu’en lit fixe Coût de construction élevé Exigences sur la biomasse (quelques mm, humidité<20%) Maîtrise délicate de la hauteur du lit dans le réacteur Recyclage du catalyseur Risque de fusion des cendres Présence de particules dans le gaz	

Réacteur à lit fluidisé circulant	1073 - 1273	1-15	1-10 s	10-200	Très bonne efficacité des transferts de chaleur et de masse Bon contrôle de T Faible teneur en goudrons (1-10 g.Nm ⁻³ gaz) Conversion du carbone supérieure au lit fluidisé bouillonnant Puissance élevée (100 Mwé)	Teneur en CH ₄ plus élevée qu’en lit fixe Coût de construction élevé Exigences sur la biomasse (quelques mm, humidité<20%) Recyclage du catalyseur Risque de fusion des cendres Présence de particules dans le gaz	USA) FICFB (TUVAutriche)
Réacteur à flux entraîné	1673 - 1873	30-80	Quelques secondes	> 100	Très bonne efficacité des transferts de chaleur et de masse Equilibre thermodynamique atteint : pas de CH ₄ , pas de goudrons Conversion du carbone très élevée (>99%) Puissance très élevée Pression élevée (compacité du réacteur, favorable pour la suite du procédé) Vitrification des cendres	Nécessite de la biomasse pulvérisée (environ 100 µm) Difficultés liées à l’injection de solide sous pression Nécessite l’injection d’O ₂ Contrainte au niveau des matériaux de construction (température élevée) Forte demande énergétique	SGP(*) (Shell, Pays-Bas) GSP(**) (Future Energy, Allemagne) Carbo V (Choren, Allemagne)

Tableau II-1 : Procédés de gazéification, les avantages et les inconvénients ([Dupont, 2006](#)).

(*) SGP : Shell Gasification Process

(**) GSP : Gazkombinat Schwarze Pumpe Process

II - 2 - Gazéification de biomasse et plasmas thermiques

II - 2 - 1 - Gazéification autothermique et gazéification allothermique

Les procédés actuels de gazéification sont donc autothermiques. Si l’on désire améliorer le taux de conversion en CO et H₂, il est nécessaire de disposer d’un vecteur d’énergie permettant d’introduire cette énergie directement au sein du milieu réactionnel : c’est alors un procédé allothermique.

Cette énergie peut être de l’électricité et le vecteur un plasma thermique.

Un milieu gazeux devient un plasma lorsqu’il est le siège de phénomènes de dissociation qui séparent les atomes des molécules, isolent des radicaux chimiques, ionisent des atomes en libérant des électrons. Le milieu, tout en étant globalement électriquement neutre, devient conducteur de l’électricité.

Selon les conditions de température et de pression, l’énergie cinétique des électrons, plus légers, peut être beaucoup plus grande que celle des autres particules. Le plasma est dit "hors équilibre thermodynamique local". Ces plasmas hors équilibre sont chimiquement très actifs. Dans les domaines de températures familiers aux industriels, on ne les obtient couramment que dans des enceintes à basse pression.

Les plasmas thermiques sont des milieux gazeux partiellement ionisés, conducteurs de l’électricité bien que globalement électriquement neutres, portés à des pressions de l’ordre de la pression atmosphérique et à des températures situées entre 1000 et 30 000 K.

Dans les plasmas thermiques, l’enthalpie massique est un paramètre déterminant. C’est le contenu énergétique (élevé) contenu dans la masse du plasma et susceptible d’être transmise à la matière (par exemple le matériau à traiter) en contact avec le milieu plasma.

La demande énergétique du milieu gazeux est très importante pour y initialiser, puis pour y entretenir, le phénomène d’ionisation. Cette demande énergétique est liée :

- au nombre d’atomes par molécule gazeuse (les gaz monoatomiques ne subissent que les phénomènes d’ionisation),
- à la nature même de l’atome.

Plus la température d’ionisation est élevée, plus la puissance électrique nécessaire à l’apparition du plasma est élevée.

On distingue parmi les plasmas thermiques :

- les plasmas dits "haute fréquence" où l'énergie d'ionisation est apportée par un champ électromagnétique,
- les plasmas d'arc où l'énergie est fournie par un arc électrique : la densité volumique de puissance y est considérable, et les transferts thermiques très efficaces.

On produit ces derniers avec trois types de générateurs :

- les torches à plasma :
 - à cathode chaude (tungstène ou graphite),
 - à cathode froide (cuivre),
- les fours à plasma à arc transféré où l'anode est (souvent) constituée par le matériau à traiter et où l'arc est stabilisé par une injection de gaz appropriée ou par un champ magnétique,
- les fours à arc(s) (plus ou moins) libre(s).

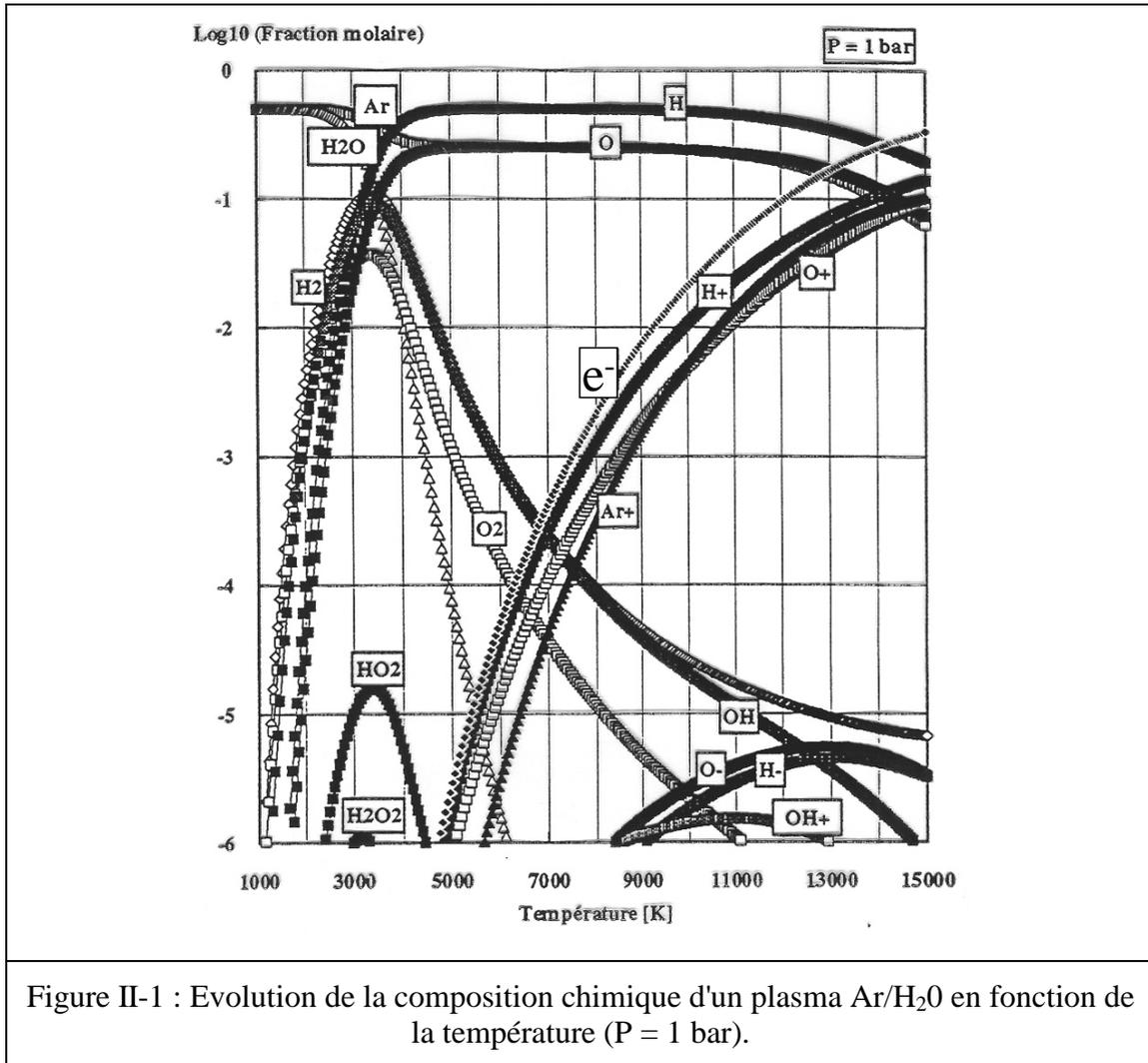
Ces technologies sont maintenant bien maîtrisées entre quelques kilowatts et 10 mégawatts. Il existe de part le monde de nombreuses réalisations industrielles. Les gaz usuellement utilisés sont l'air, l'argon, le méthane, le mélange H₂/CO mais aussi la vapeur d'eau, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène, le CO₂, etc.

II - 2 - 2 - Les propriétés physico-chimiques des plasmas thermiques

II - 2 - 2 - 1 - La composition chimique

Dans les plasmas thermiques, la température est indépendante de la composition chimique. Si l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'est pas toujours vérifiée, elle permet cependant de prévoir, en fonction de la température et de la pression, la nature des espèces les plus probables et leurs fractions molaires respectives.

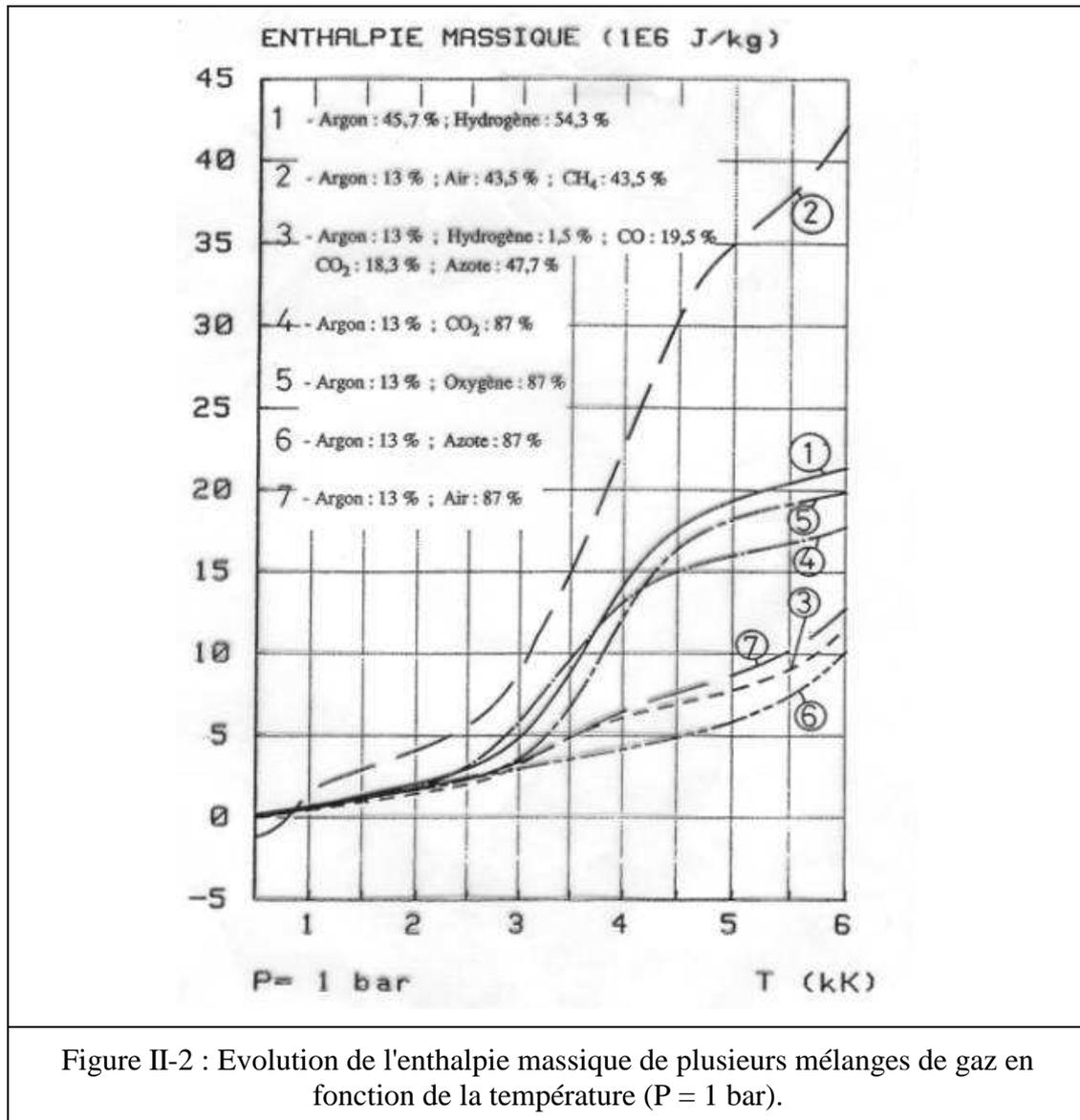
A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure II-1, la composition chimique, obtenue par calcul, d'un plasma d'argon et de vapeur d'eau. On remarquera la présence d'atomes, de radicaux libres, H par exemple, ainsi que d'espèces ionisées et d'électrons qui deviennent actifs aux hautes températures des plasmas thermiques. La dissociation de H₂ et O₂ est quasi complète dès 3000 K et la première ionisation intervient vers 6000 K ; il faut monter à 12 000 K pour que le taux d'ionisation atteigne 10 %.



II - 2 - 2 - 2 - Les propriétés thermodynamiques

Connaissant la composition, on obtient aisément l'enthalpie massique en fonction de la température. Sur la Figure II-2, nous avons présenté l'enthalpie massique de différents mélanges de gaz plasmas.

On remarquera que l'enthalpie massique augmente rapidement lorsqu'on atteint la température de dissociation des molécules. Le contenu énergétique du milieu réactionnel augmente plus rapidement et le système devient chimiquement très réactif.



II - 2 - 2 - 3 - Les coefficients de transport

Ces paramètres concernent la conductivité électrique, mais aussi la viscosité ; elle peut être très élevée et s'opposer à la pénétration dans la colonne de plasma des particules que l'on veut y transformer.

Il s'agit également et surtout de la conductivité thermique (cf. Figure II-3) qui conditionne le transfert de chaleur entre le plasma et le matériau : le plasma d'hydrogène présente la conductivité thermique la plus élevée qui soit.

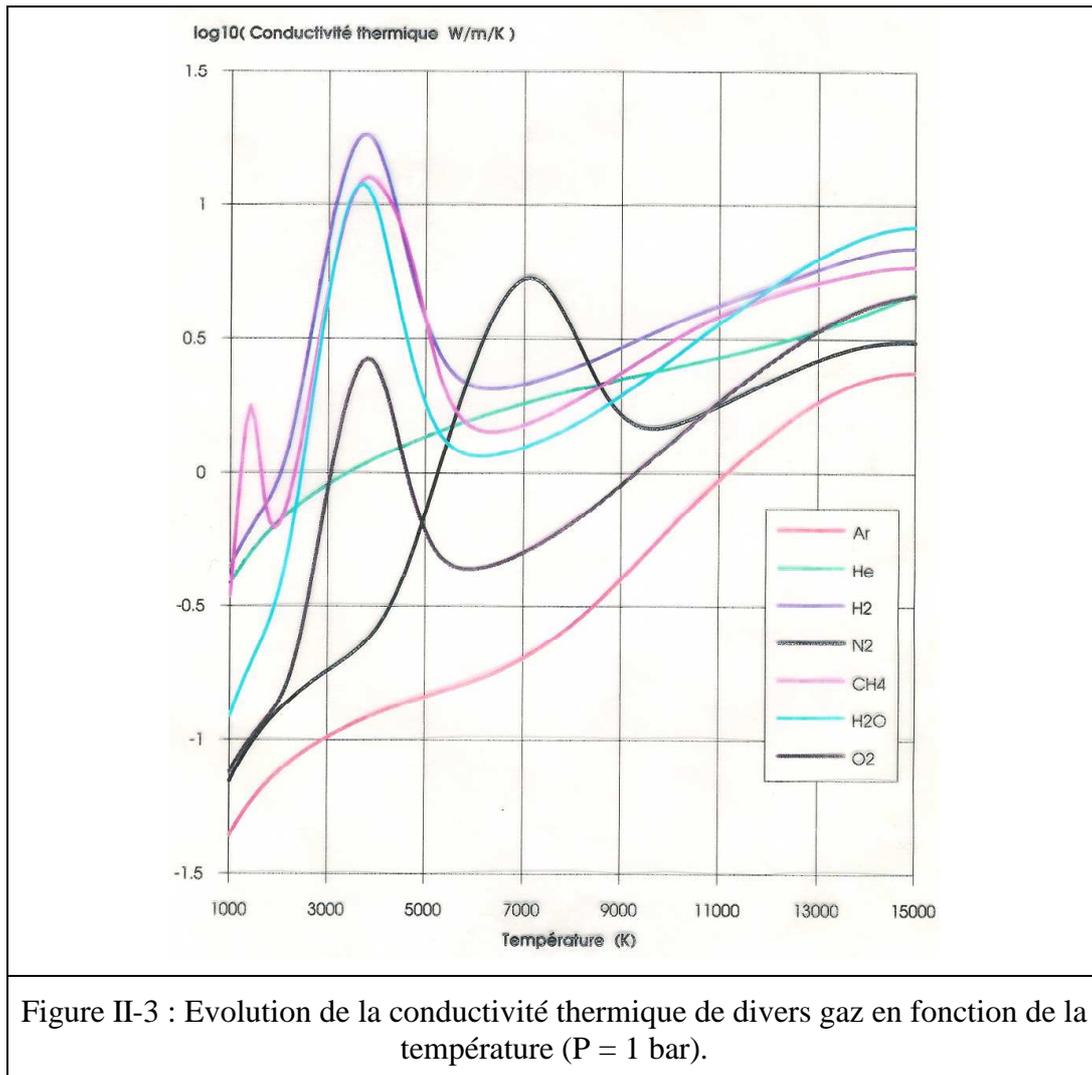


Figure II-3 : Evolution de la conductivité thermique de divers gaz en fonction de la température (P = 1 bar).

II - 2 - 2 - 4 - Pourquoi utiliser les plasmas thermiques pour brûler ou gazéifier la matière organique ?

Propriétés thermodynamiques et coefficients de transport, qui découlent de la composition, conditionnent les transferts de quantité de mouvement, de chaleur et de matière entre le plasma et le matériau à traiter.

Les plasmas thermiques s'accommodent de gaz de toute nature : il est donc possible de choisir le gaz en fonction de la nature de la charge et du type de traitement. Dans le cas d'un arc libre, par exemple un arc transféré entre deux électrodes de graphite, il n'est même plus nécessaire de disposer d'un gaz plasmagène pour stabiliser l'arc : le gaz produit par les réactions chimiques constitue le gaz plasmagène.

Les plasmas thermiques permettent de concevoir des procédés allothermiques : l'énergie d'origine électrique est apportée au sein même du milieu réactionnel et non à travers une paroi. Souvent, le gaz plasmagène, vecteur de l'enthalpie, est aussi le réactif chimique.

La température est indépendante de la composition chimique du système : on peut générer des milieux très réducteurs à haute température (plasma d'hydrogène par exemple) sans trace d'oxygène.

La température peut être aussi élevée que l'on souhaite : les vitesses des réactions chimiques sont très rapides. Les débit-masses sont augmentés d'autant et pour un débit-masse souhaité, un réacteur plasma est beaucoup moins volumineux qu'un four conventionnel.

Les débits de gaz, notamment pour une phase de pyrolyse de matière organique ou pour la fusion de matière minérale, sont aussi beaucoup plus faibles : les installations aval de traitement des fumées (lavage, dépoussiérage...) voient leur taille diminuer.

Après une pyrolyse plasma, la fraction des imbrûlés solides ou gazeux est quasi négligeable. La fraction minérale est fondue, recueillie par coulée et solidifiée sous forme d'un vitrifiât, qui n'occupe qu'un faible volume comparé à celui de la charge initiale. Ce vitrifiât présente d'excellentes qualités d'inertie physique et chimique en vue de son éventuelle utilisation ultérieure comme bain de support et de chauffage de matériau organique impur (charbon ou biomasse par exemple) et d'exutoire des cendres produites.

Dans un four à plasma à arc transféré sur bain de métal ou de verre, celui-ci peut être utilisé pour piéger les polluants minéraux.

Les torches à plasma pouvant être utilisées sont du type arc soufflé, pour traiter des liquides et des gaz, ou du type arc transféré pour traiter des solides. Les torches fonctionnant avec de l'air, de l'argon, de l'azote, de l'oxygène, développent ainsi des puissances électriques de quelques centaines de kilowatts avec des débits de gaz modulables, de 10 à 350 Nm³.h⁻¹ par MW. On peut donc envisager d'incinérer des déchets toxiques par arc électrique, de détruire des déchets toxiques urbains, hospitaliers et industriels, de gazéifier du charbon, de la biomasse plus ou moins chargée en minéraux.

II - 2 - 3 - Les procédés de gazéification par plasma d'arc

Plusieurs procédés plasmas fonctionnent ou ont fonctionné de par le monde. Ils utilisent des torches à plasmas de conceptions différentes (arc soufflé, transféré,...) avec des puissances électriques variables selon les cas.

Ils ont été développés pour la majorité d'entre eux, après les chocs pétroliers des années 70, pour gazéifier du charbon afin de produire un gaz de synthèse soit pour des

procédés de réduction directe du minerai de fer soit pour produire des carburants liquides ; actuellement les procédés sont plutôt orientés vers la gazéification de déchets ou de biomasse plus ou moins chargée en matière minérale.

Nous présentons ici les principaux, sans chercher à être exhaustif.

II - 2 - 3 - 1 - Historique

II - 2 - 3 - 1 - 1 - Le procédé de SHEER et KORMAN

Ce travail ([Sheer, 1974](#) ; [Sheer, 1979](#) et [Korman, 1979](#)) date des années 70 : le charbon n'est en fait que prétraité dans un plasma d'arc où il est transformé en une poudre de charbon actif finement divisé. Ce matériau est ensuite traité dans de la vapeur surchauffée dans un post réacteur où la réaction de gazéification se produit grâce à l'énergie libérée par la combustion au niveau de température approprié. Le plasma sert surtout à amener le charbon dans un état idéal de réactivité pour que les réactions de gazéification s'effectuent avec le meilleur rendement.

Le générateur de plasma, désigné sous le nom F.C.C. (pour Fluid Convection Cathode), utilise l'effet Maecker à l'extrémité de la cathode où se produit une forte constriction du diamètre de la colonne de plasma, surtout si l'extrémité de la cathode en tungstène thorié a la forme d'un cône : le diamètre de la colonne peut être ainsi réduit dans un rapport de 10 à 1. Cette constriction produit une aspiration du gaz ambiant vers l'axe de la colonne. Cet effet de pompage électromagnétique permet de faire pénétrer un gaz froid au cœur du jet de plasma. La stabilité du jet de plasma est assurée en utilisant une tuyère à symétrie axiale. En plus de la stabilisation, la compression radiale de la colonne due à l'écoulement convergent du gaz crée un accroissement local de la densité de courant ainsi que du gradient de tension. L'énergie dissipée par unité de volume dans la zone de constriction augmente la température du plasma. Ce dispositif de génération du plasma comporte deux arrivées de gaz coaxiales (cf. Figure II-4). A travers la couronne intérieure, on injecte une fine couche d'argon qui protège la pointe en fusion de la cathode en tungstène des gaz corrosifs tels l'oxygène. Les gaz réactifs - la vapeur d'eau dans le cas ici considéré - sont introduits à travers la couronne externe. L'anode est constituée d'un barreau de graphite poreux, monté sur un support en cuivre refroidi par circulation d'eau ; à travers le barreau de graphite poreux on injecte une faible quantité d'argon qui protège l'anode de l'érosion et évite ainsi en présence de solides la formation de dépôts. Le dispositif comporte en fait trois anodes écartées de 120° symétriquement par rapport à l'axe de la cathode.

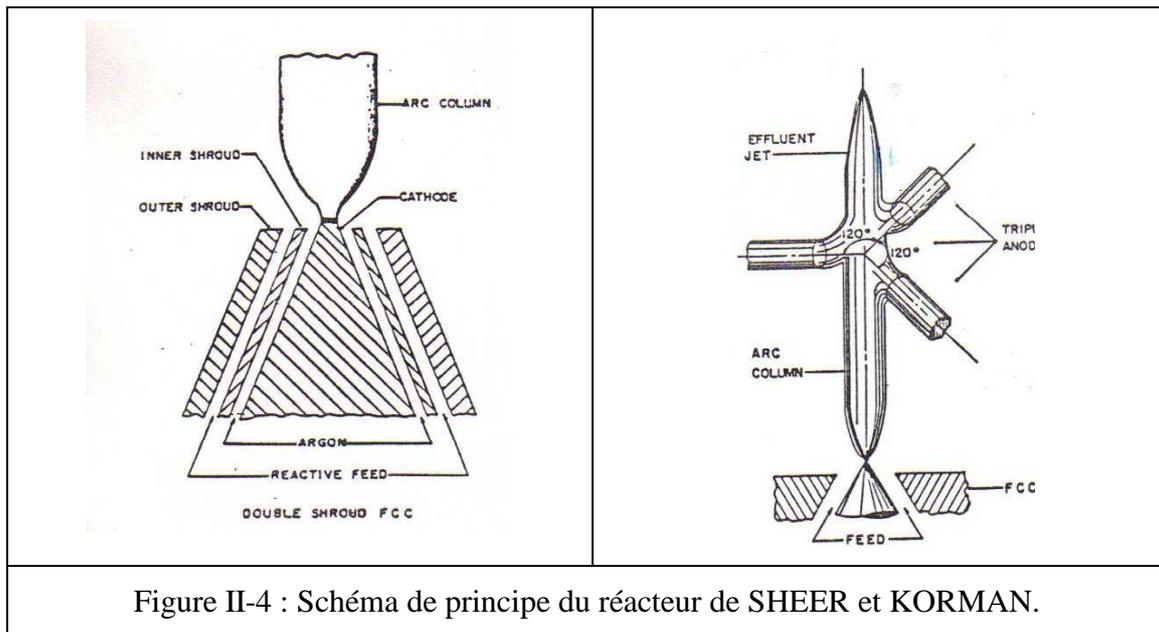


Figure II-4 : Schéma de principe du réacteur de SHEER et KORMAN.

La puissance de cet appareil est de l'ordre d'une centaine de kilowatt.

La charge est un charbon de Sewickley contenant environ 70,77 % de carbone, 4,83 % d'hydrogène, 6,72 % d'oxygène, 1,48 % d'azote et 1,82 % de soufre ; le pouvoir calorifique est de 30 MJ.kg^{-1} . La granulométrie est de 100 mesh ce qui correspond à environ $150 \mu\text{m}$.

Ce charbon est introduit à fort débit ($2,3 \text{ kg.min}^{-1}$) amené par $0,68 \text{ kg.min}^{-1}$ de vapeur d'eau dans un arc dit "ouvert" ("open arc", pas d'autre précision) via une cathode F.C.C. L'arc est alimenté sous 475 A et 193 V soit 92 kW, ce qui correspond à $0,66 \text{ kWh.kg}^{-1}$ de charbon traité. Un prélèvement effectué juste en aval des trois anodes, permet d'effectuer l'analyse des gaz : 60 % d' H_2 , 30 % de CO, 10 % CO_2 . Aucun composé soufré ! quelques fractions d'hydrocarbures (CH_4) seulement sont quelquefois observées : ce résultat est prévisible puisqu'on opère à haute température et à pression atmosphérique. Remarquons que la proportion d' H_2O dans l'effluent gazeux n'est pas mesurée pas plus que la masse de charbon non gazéifié, ce qui interdit pratiquement tout bilan matière. Le mode de récupération du solide non traité n'est pas indiqué. On sait toutefois qu'il se présente sous forme d'une "poudre" de "charbon actif" de surface spécifique élevée ($> 80 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) qui réagit rapidement avec de la vapeur d'eau (sans apport d'oxygène) dans un réacteur à lit fixe tubulaire, à un taux de plusieurs litres de gaz par minute et par gramme de charbon traité à 850°C . La composition des gaz ainsi produits dépend de la température mais ne présente pas non plus de composés soufrés.

Ces travaux ne semblent pas avoir eu de développement industriel.

II - 2 - 3 - 1 - 2 - Gazéification de charbon pulvérisé sous arc libre triphasé

Kalinenko et al. ([Kalinenko, 1993](#)) ont utilisé le réacteur schématisé sur la Figure II-5 : les arcs éclatent entre les deux électrodes de graphite et la paroi du réacteur constitué de graphite reliées à une alimentation en courant triphasé – 50 Hz, 200 kW ; les débits de charbon pulvérisé ainsi que ceux de vapeur d'eau sont de quelques kg/h ; le gaz de synthèse produit contient environ 50 % d'hydrogène et 35 à 40 % de CO ; le taux de conversion du carbone introduit en gaz varie entre 90 et 95 % ; 95 % du soufre se retrouve dans le gaz produit. Une simulation numérique des trajectoires des particules de charbon et de leur gazéification conduit à des résultats en bon accord avec l'expérience.

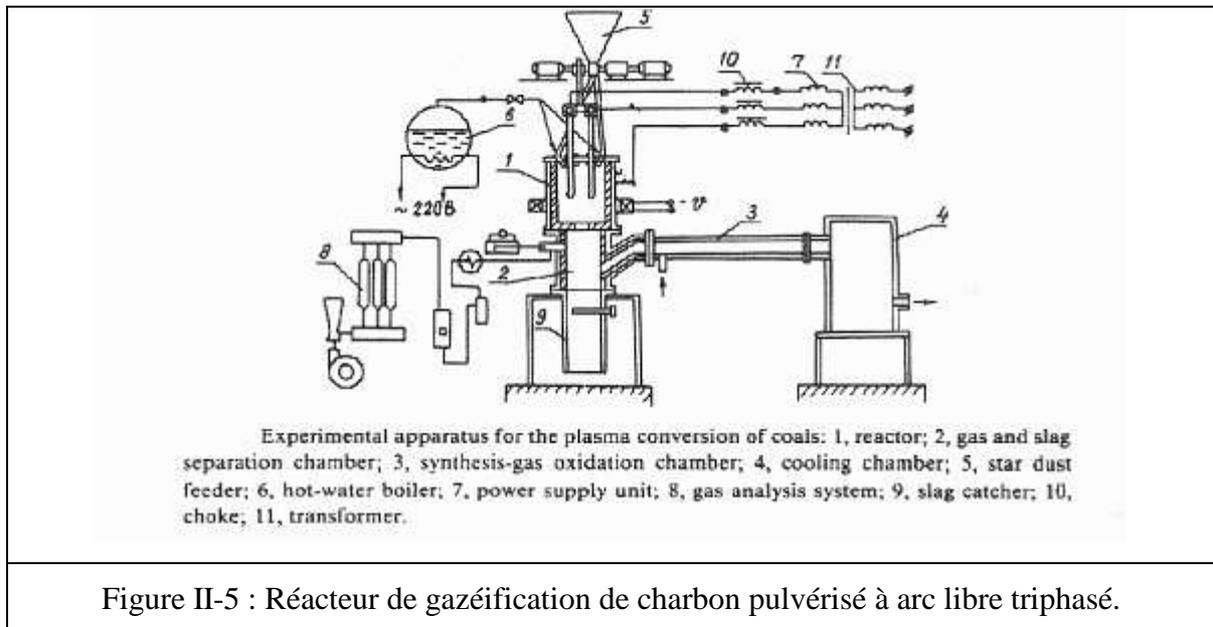
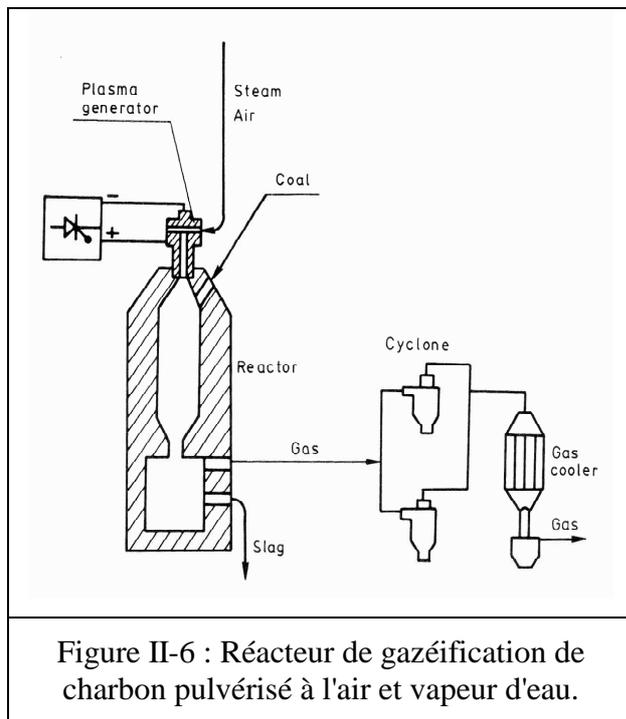


Figure II-5 : Réacteur de gazéification de charbon pulvérisé à arc libre triphasé.

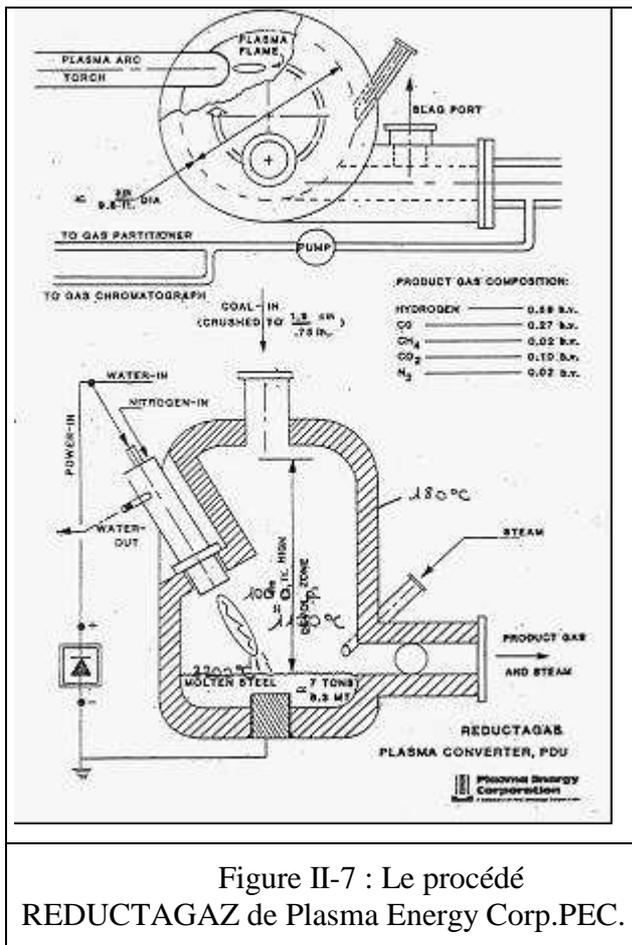
II - 2 - 3 - 1 - 3 - Gazéification de charbon pulvérisé par arc non transféré sous air et vapeur d'eau

La Figure II-6 présente le schéma de procédé utilisé par (Kolev, 1987) : le charbon pulvérisé est injecté dans le jet de plasma d'une torche à plasma fonctionnant à l'air avec de la vapeur d'eau introduite en aval du pied d'arc ; l'oxygène de l'air brûle une partie du charbon apportant ainsi une partie de l'énergie nécessaire aux réactions de gazéification endothermique, en conséquences la consommation énergétique est moindre que dans l'exemple précédent, par contre le ratio H_2/CO du gaz de synthèse est moindre : $\sim 0,7$.



II - 2 - 3 - 1 - 4 - Le procédé REDUCTAGAZ de Plasma Energy Corp.PEC

Cette société a développé un procédé de production de gaz de synthèse (Camacho et al., 1979) qui tient du "convertisseur sidérurgique" assisté par plasma d'arc transféré. Le diamètre extérieur du four est d'environ 3 m pour 5 m de haut (cf. Figure II-7). La charge (du charbon broyé à 2 cm et non pulvérisé) est introduite par gravité dans le four à raison de 2 t.h^{-1} pour une puissance plasma de 2 MW ; le charbon utilisé contient 41 % de matières volatiles, 10 % de cendres et 3,5 % de soufre. L'arc est transféré entre une torche (l'anode) et le bain constitué de 6 t d'acier fondu ; la torche est alimentée à l'azote et la vapeur d'eau est introduite



au-dessus du bain ; la gazéification du carbone a lieu pour l'essentiel dans le bain d'acier avec un temps de séjour aussi long que nécessaire – ce qui n'est pas le cas dans les procédés où la gazéification a lieu en vol : la conversion du carbone est complète, les cendres sont confinées dans le laitier. L'axe de la torche est déporté par rapport à celui du four pour engendrer une rotation – donc une agitation – du bain. Le gaz de synthèse contient 54,5 % d' H_2 , 26,7 % de CO , 12,5 % de CO_2 et 5 % de CH_4 : la proportion H_2/CO idéale pour la synthèse du méthanol par exemple. Le gaz est exempt de soufre. Ce procédé pourrait facilement être adapté à la gazéification de déchets, des pneus par exemple.

II - 2 - 3 - 1 - 5 - Le procédé PLASMARED de SKF

Le procédé Plasmared de SKF, aujourd'hui SCANARC ([De Lassat de Pressigny, 1980](#)) est un procédé de production de gaz réducteur (pour la réduction directe de minerai de fer) qui tire avantage des hautes températures atteintes grâce au plasma pour reformer et gazéifier des combustibles fossiles dans des unités compactes et souples.

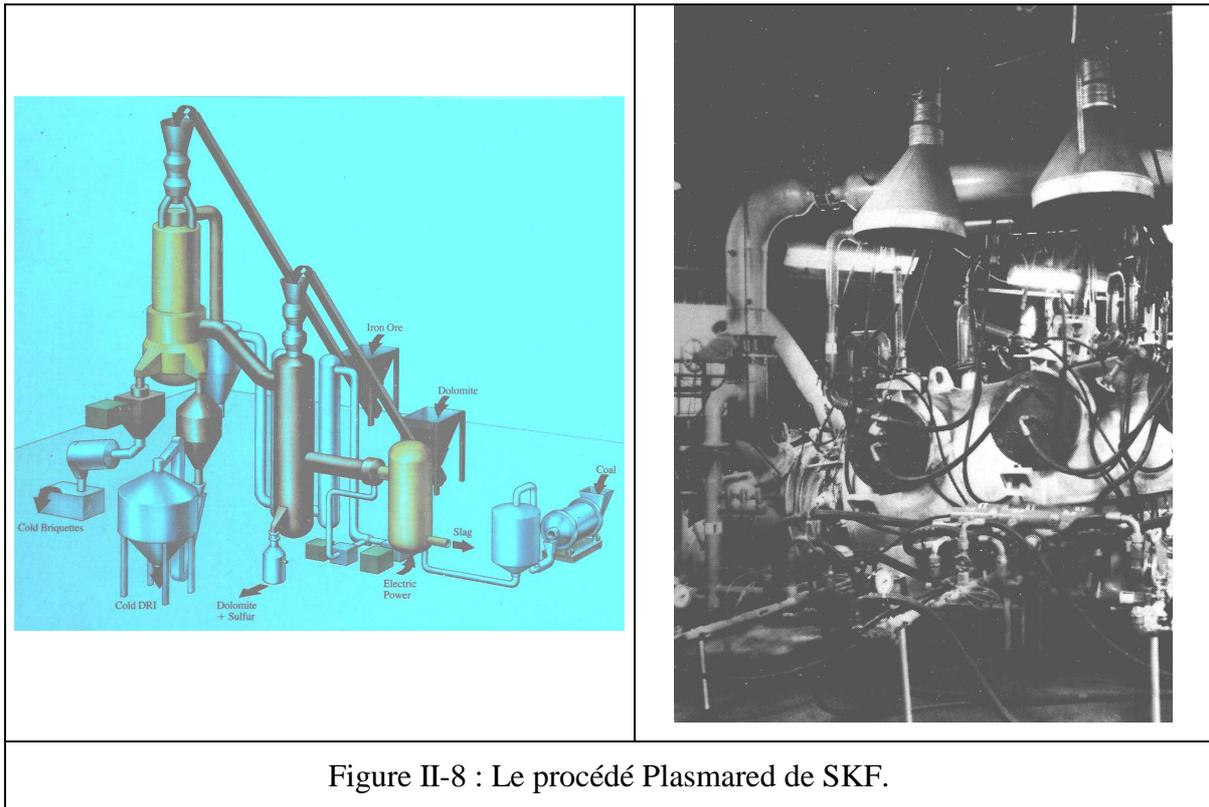


Figure II-8 : Le procédé Plasmared de SKF.

Le schéma de principe est représenté sur la Figure II-8. Les torches à plasma créent dans le réacteur une zone de haute température, de l'ordre de 3000°C, dans laquelle sont injectés le combustible et un agent oxydant qui peut être de l'air, de la vapeur d'eau ou le gaz recyclé contenant CO_2 et H_2O . Les réactions de reformage ou de gazéification sont accélérées par activation thermique ce qui permet d'éviter l'emploi de catalyseurs ou autres artifices.

Dans la dernière version du procédé Plasmared le "carburateur" est un réacteur tubulaire de 5 m de long sur 2 m de diamètre environ, incliné de 20° par rapport à l'horizontale (cf. Figure II-9).

Il est revêtu intérieurement de réfractaire, lequel se recouvre d'une fine couche de laitier pendant le fonctionnement. S.K.F. y a installé sa propre torche (6 MW unitaire) qui fonctionne avec un mélange H_2/CO (50 % H_2 , 50 % CO) : la tension est de 3,3 kV pour 1,8 kA, le débit est de l'ordre de $1600 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Le rendement thermique dépasse 85 %. Son schéma de principe (Figure II-9) montre le dispositif d'injection fractionnée en 4 étages pour allonger l'arc. 60 % du volume total de gaz est injecté dans le premier étage. Le slurry charbon - eau est injecté entre la torche et le gazéifieur. La production était de $50\,000 \text{ t} \cdot \text{an}^{-1}$ d'éponge de fer.

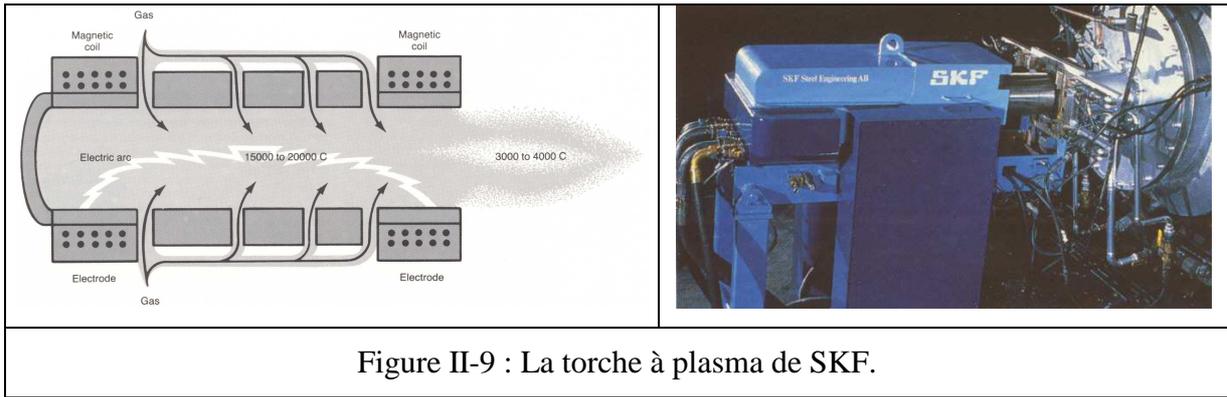


Figure II-9 : La torche à plasma de SKF.

Du procédé Plasmared, SKF a dérivé un procédé de gazéification électrique du charbon qui peut être adapté sans difficulté à la tourbe ou aux résidus lourds du pétrole.

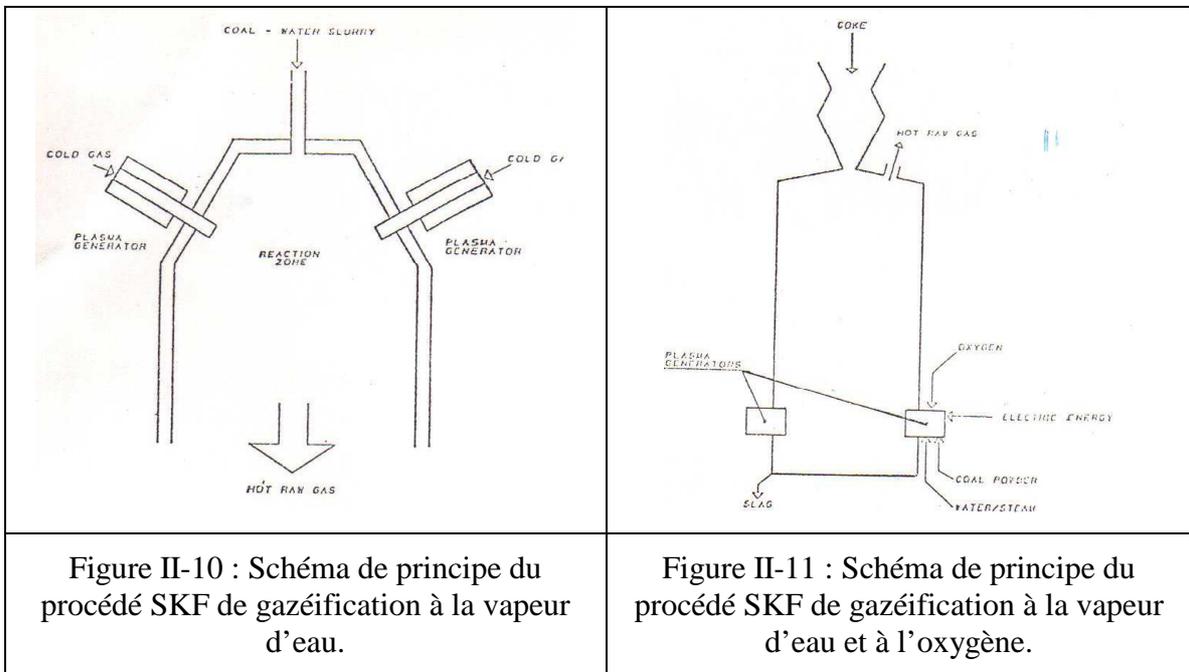


Figure II-10 : Schéma de principe du procédé SKF de gazéification à la vapeur d’eau.

Figure II-11 : Schéma de principe du procédé SKF de gazéification à la vapeur d’eau et à l’oxygène.

Deux variantes ont été essayées (SKF, 1982) :

- une gazéification à la vapeur d'eau seule (sans oxygène) ; toute l'enthalpie nécessaire aux réactions de gazéification endothermique est d'origine électrique ; le gaz produit est très riche en hydrogène.
- une gazéification à l'oxygène et à la vapeur d'eau mais assistée par plasma : le gaz est riche en CO mais la consommation d'électricité est plus faible.

II - 2 - 3 - 1 - 5 - 1. Gazéification électrique à la vapeur d'eau seule

Le schéma de principe est représenté sur la Figure II-10. Le charbon de granulométrie inférieure à 100 µm est mélangé avec de l'eau pour former une suspension. Celle-ci est injectée dans le réacteur dont les parois sont garnies de réfractaire et qui est pourvu de plusieurs torches à plasma. La température est maintenue, en réglant la puissance électrique des torches, entre 1300 et 1400°C pour se trouver légèrement au-dessus du point de fusion des cendres.

La température élevée augmente considérablement la vitesse des réactions de gazéification. Tout le carbone est dit réagi. Les cendres fondues forment un laitier liquide à la base du réacteur. Il est extrait en continu dans une unité de granulation de laitier.

Les gaz quittent le réacteur à la température de 1400°C.

L'analyse ultime du charbon utilisé pour les essais a donné les résultats suivants : 75 % de carbone, 4 % d'hydrogène, 9 % d'oxygène, 1 % d'azote, 1 % de soufre et 10 % de cendres.

Le gaz de process obtenu présente, une fois la vapeur d'eau en excès éliminée, la composition suivante (en % volume) : 42,8 % de CO, 54,6 % d'H₂, 2 % de CO₂, 0,2 % d'H₂S et 0,2 % d'azote. Son PCS est de 12,5 MJ.Nm⁻³. Nous n'avons toutefois pas de données concernant le bilan matière de l'opération ni d'ailleurs sur le bilan énergétique. Nous savons seulement que l'énergie électrique représente 35 % de l'énergie totale introduite dans le réacteur, les 65 autres % étant apportés par le charbon. Nous n'avons pas d'informations sur les pertes thermiques du réacteur.

Notons l'absence totale de goudrons, de phénols et d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les gaz extraits du réacteur.

II - 2 - 3 - 1 - 5 - 2. Gazéification électrique à la vapeur d'eau et à l'oxygène

Le processus est scindé en deux étapes (Figure II-11) :

- la poudre de charbon, introduite avec de l'oxygène et de la vapeur d'eau, en aval d'une torche à plasma, est convertie à 1400°C en un gaz contenant entre 10 et 15 % de (CO₂ + H₂O) ;
- ce gaz traverse ensuite une colonne de coke maintenue à haute température ; on diminue ainsi la teneur du gaz en CO₂ ($C + CO_2 \rightarrow 2 CO$) et en H₂O ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) et donc la température.

La majeure partie de l'enthalpie nécessaire est fournie par la combustion d'une partie du charbon. L'apport du plasma est néanmoins capital car il donne la maîtrise de la température : grâce au plasma, on peut maintenir une température supérieure à ce que serait la température d'équilibre. On maintient ainsi 1400 à 1500°C pour se situer un peu au-dessus du point de fusion des cendres. Cette température élevée a aussi l'avantage d'augmenter la cinétique des réactions.

Pour éviter la formation de carbone solide - de suie - on introduit dans le réacteur un excès de vapeur d'eau.

Les gaz quittent le lit de coke à environ 950°C avec un maximum de 3 % de CO₂.

Le volume du lit de coke est tel qu'il sert en outre de tampon. Il améliore le fonctionnement du process en écrêtant les éventuelles fluctuations et permet même des arrêts de courte durée.

La masse de coke consommé représente 7 à 10 % de la masse de charbon introduite.

La température au fond du lit de coke où arrivent le gaz et le laitier issus du pré-gazéifieur (Figure II-11) est de l'ordre de 1400-1500°C. La fusion des cendres s'opère de la même façon que dans le précédent procédé et le laitier est extrait par intermittence. Ce dispositif d'extraction peut être conçu de façon à fonctionner à haute pression.

Avec le même charbon que dans le procédé à vapeur d'eau seule, avec 500 Nm³ d'oxygène et 317 kg de vapeur pour une tonne de (charbon + coke) consommée, le gaz produit a pour composition : 61,8 % de CO, 34,9 % d'H₂, 2,6 % de CO₂, 0,3 % de H₂S et 0,4 % de N₂. La consommation d'électricité n'est pas indiquée en valeur absolue mais il est dit qu'elle représente environ 7 % de l'énergie totale introduite. Cela représenterait environ, pour un charbon de PCI égal à 7,73 kWh.kg⁻¹, 0,46 kWh.kg⁻¹ de charbon gazéifié.

S.K.F. indique qu'un gazéifieur de 1000 tonnes de charbon par jour exigerait une installation plasma de 35 MW, c'est-à-dire, en l'état actuel de la technologie SKF, 6 torches de 6 MW.

On ne détecte ni goudrons, ni phénols, ni hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les gaz issus du réacteur.

Ainsi puisque la température de réaction est imposée par la puissance électrique délivrée, il est possible de faire varier le rapport H₂O/O₂ dans une large gamme.

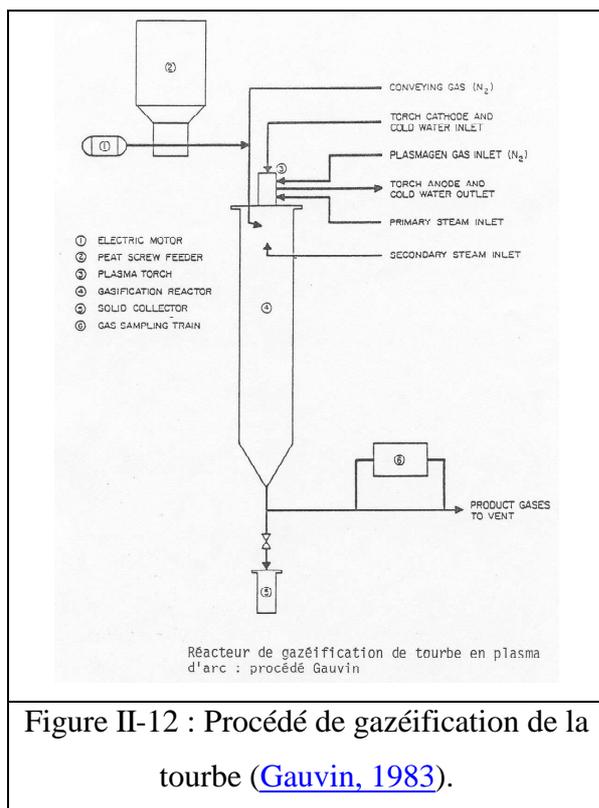
Avec de la vapeur d'eau seule, on obtiendra un gaz très riche en H₂ mais l'électricité représentera 30 à 40 % de l'énergie totale introduite. Alors que, avec un rapport H₂O/O₂

faible, on obtiendra un gaz très riche en CO mais avec une très faible consommation d'électricité puisqu'elle ne représentera plus que 7 à 10 % de l'énergie totale introduite.

Cette souplesse de fonctionnement est d'autant plus remarquable qu'elle se manifeste aussi bien au niveau de la composition des gaz produits (on vient de le voir) qu'au niveau de la charge (si le PCS de la charge diminue, il suffit d'augmenter la puissance électrique dissipée dans l'arc).

Cette flexibilité n'est pas le moindre des avantages de la gazéification du charbon en plasma d'arc. Cette technologie s'adapterait sans aucune difficulté à la gazéification des résidus sous vide de distillation des fuels lourds, de la tourbe ou de la biomasse.

II - 2 - 3 - 1 - 6 - Le procédé de gazéification de la tourbe de Gauvin et al. ([Gauvin, 1983](#))



La tourbe contenant 11 % d'eau et 30 % d'oxygène est introduite à raison de $8,5 \text{ kg.h}^{-1}$ dans le jet d'une torche à plasma fonctionnant à l'azote avec injection de vapeur d'eau en aval : 66 V et 400 A avec un rendement thermique de 57 %, le débit total d'azote introduit est de $2,3 \text{ kg.h}^{-1}$ pour un peu plus de 4 kg de vapeur d'eau (cf. Figure II-12). Le taux de conversion du carbone en gaz est de 60 à 80 %, la composition du gaz produit est 25 % d' H_2 , 40 % de CO, 20 % de N_2 , 10 % de CO_2 et 5 % de CH_4 .

II - 2 - 3 - 2 - Procédés disponibles aujourd'hui, sur le marché

Les procédés industriels de gazéification en plasma thermique, en fonctionnement ou en cours de développement, sont orientés préférentiellement vers la gazéification de déchets plus ou moins chargés en matière minérale tels que des ordures ménagères, des déchets

industriels banals, de la biomasse avec pour finalité, non pas la production de biocarburant mais la production d’électricité par combustion du gaz de synthèse dans une turbine, une chaudière, voire un moteur à gaz.

On peut envisager un schéma de procédé où le gaz de synthèse, plus ou moins riche en H_2/CO , est filtré en sortie de réacteur, passe dans un échangeur de chaleur pour produire de la vapeur puis est brûlé dans une turbine reliée à un alternateur ; la chaleur résiduelle est récupérée par une chaudière dont la vapeur, associée à celle produite dans l’échangeur en sortie de gazéifieur, entraîne un turbo-alternateur. On peut ainsi espérer un rendement de conversion (énergie électrique produite / PCI de la charge) de ~40 % alors qu’aujourd’hui le même rendement pour un incinérateur « classique » moderne d’ordures ménagères (four à grille + chaudière + turbo-alternateur) ne dépasse pas 20 %.

Le réacteur de gazéification par plasma peut éventuellement comporter 2 étages : un premier étage de gazéification autothermique où l’énergie nécessaire est apportée par la combustion d’une partie de la charge ; le gaz de synthèse produit en sort aux environs de 800 à 900°C et passe ensuite dans un réacteur plasma où la température dépasse 1200°C pour craquer totalement les goudrons.

Qu’il soit à un ou deux étages, plus on introduit d’oxygène, moins on consomme d’électricité mais plus pauvre en H_2/CO est le gaz produit.

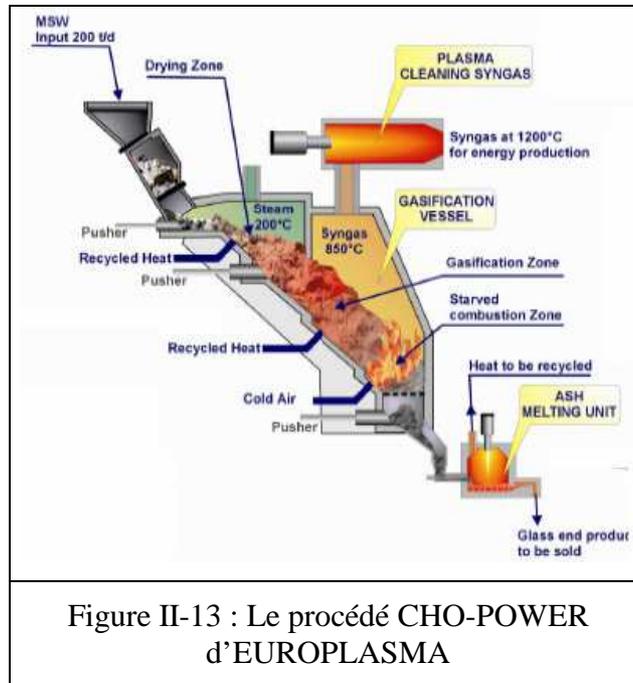
Dans les procédés à un étage la matière minérale ne voit pas de température supérieure à celle de fusion.

Les acteurs industriels du domaine sont nombreux : on peut citer, sans être exhaustif, PLASCO ENERGY, WESTINGHOUSE, TETRONICS, SOLENA Group, PEAT, STARTECH et InEnTec, et en France EUROPLASMA. Les ateliers en fonctionnement industriel éprouvé sont peu nombreux ; il est difficile de décrypter la communication sur le sujet et de distinguer les réalisations industrielles effectives et les pilotes des effets d’annonce.

II - 2 - 3 - 2 - 1 - Le procédé CHO-POWER d’EUROPLASMA

Il est fondé (cf. Figure II-13) sur un four à grille inclinée, le gaz produit est débarrassé des goudrons dans un réacteur plasma équipé d’une torche à plasma à arc non transféré devant fonctionner avec une partie du gaz produit recyclé (CHO, 2011) ; le gaz est refroidi dans un échangeur, filtré puis injecté dans des moteurs à gaz qui activent un alternateur pour produire de l’électricité ; la chaleur récupérée lors du refroidissement du gaz et à la sortie des moteurs sous forme de vapeur peut être aussi turbinée ou livrée à un client chaleur ; des

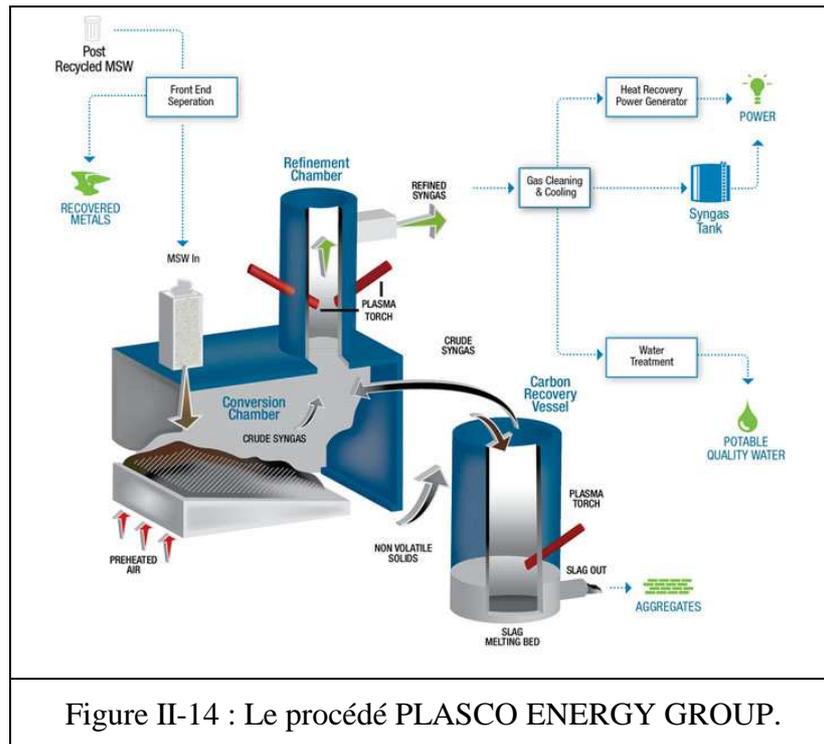
essais de validation du procédé ont été effectués à Moissannes (Haute-Vienne) sur un gazogène associé à un moteur CATERPILAR en 2010 ; la première unité est en cours de construction à Morcenx dans les Landes ; elle traitera par an 37 000 t de déchets industriels banals et 15 000 t de plaquettes forestières ; la mise en service est prévue en 2012.



La dégradation thermique des goudrons dans le réacteur surchauffé par la torche à plasma a été analysée par ([Fourcault et al., 2010](#)) avec pour molécules modèles le naphthalène et le toluène : le chemin de réaction et les constantes de vitesse associées ont été étudiés. Le modèle cinétique qui est composé de 15 réactions a été introduit dans un modèle de réacteur type CSTR pour constituer un outil de prédiction de l'efficacité du procédé en fonction de la température des gaz à l'entrée du réacteur, de leur débit et de la puissance délivrée par la torche à plasma.

II - 2 - 3 - 2 - 2 - Le procédé PLASCO ENERGY GROUP

Le procédé PLASCO ENERGY GROUP ([Plasco, 2011](#)) est du même type (cf. Figure II-14) ; une usine pilote, construite à Ottawa (Canada) sur le site de la décharge « Trail Road » a démarré en 2007 pour gazéifier 85 t.jour^{-1} d'ordures ménagères ; les promoteurs du projet affichent une production de 1 MWh d'électricité alors que le PCI des ordures ménagères est de 2,5 MWh soit un rendement de conversion en électricité de 40 % !



II - 2 - 3 - 2 - 3 - Le procédé gasplasma de TETRONICS/Advanced Plasma Power

En Angleterre, à Swindon, TETRONICS a expérimenté pendant 1200 h le procédé Gasplasma au sein de la société sœur Advanced Plasma Power ([Advanced plasma power, 2011](#)) où le gazéifieur est un réacteur à lit fluidisé ($100 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$) (cf. Figure II-15) : en sort aux environs de 800°C le gaz de synthèse, contaminé par du char, de la suie, des goudrons et des cendres ; il pénètre dans un four à arc transféré entre une cathode en graphite et une sole conductrice servant d'électrode de retour ; la fraction organique est convertie en gaz alors que les cendres sont vitrifiées.

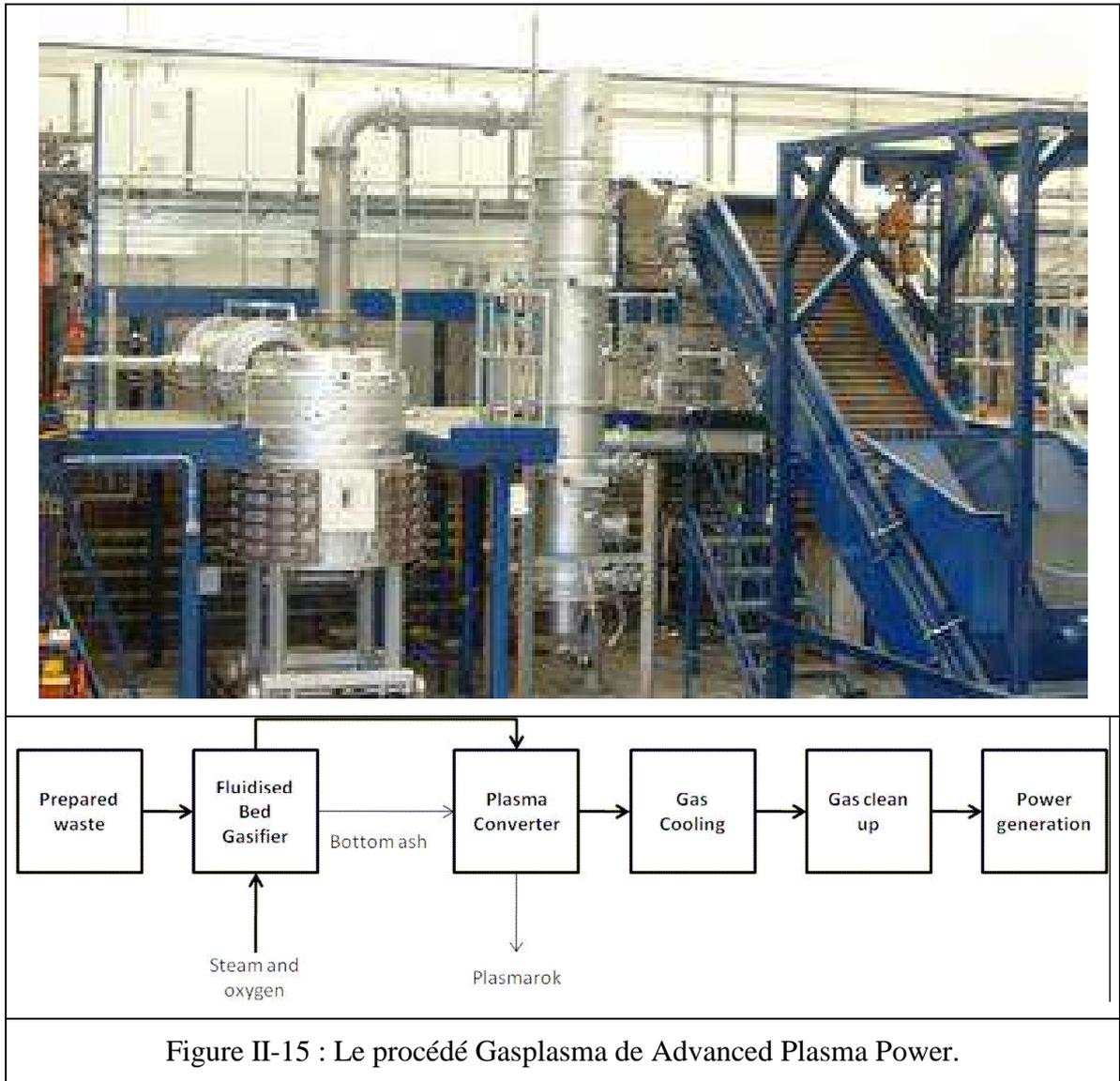


Figure II-15 : Le procédé Gasplasma de Advanced Plasma Power.

II - 2 - 3 - 2 - 4 - Le procédé PEAT

PEAT propose son procédé PTDR (pour Plasma Thermal Destruction & Recovery) décliné en plusieurs tailles (jusqu’à 1,5 t.h⁻¹) pour gazéifier des déchets variés (des déchets d’activité de soins à des munitions obsolètes) (cf. Figure II-16) : l’énergie est apportée par un arc transféré et un oxydant (oxygène ou vapeur d’eau) peut être ajouté : on trouve 6 installations à Taiwan, en Chine, en Californie (Peat, 2011).

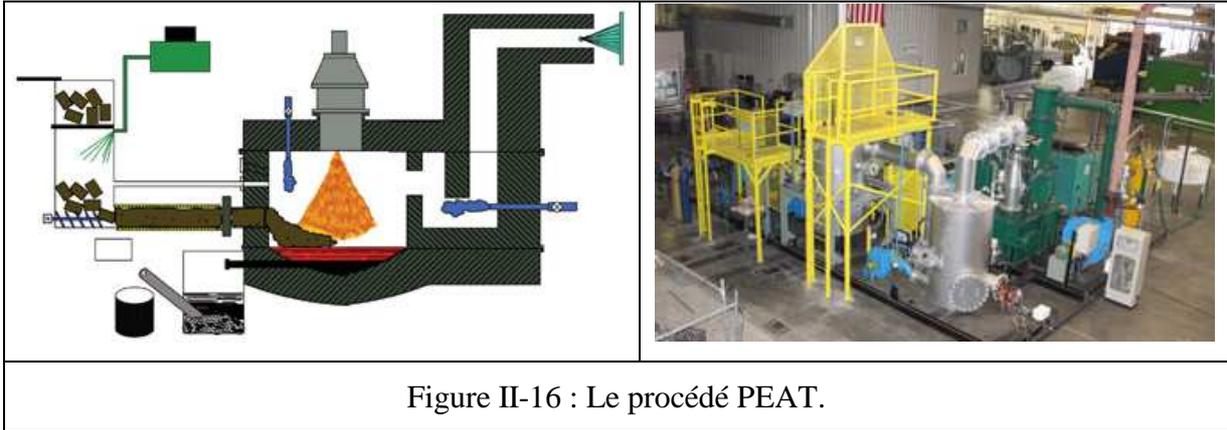


Figure II-16 : Le procédé PEAT.

II - 2 - 3 - 2 - 5 - Le procédé STARTECH/InEnTec

STARTECH et InEnTec exploitent le procédé PEM (pour Plasma Enhanced Melter) développé initialement par le Pacific Northwest National Laboratories de Richland (WA) (cf. Figure II-17) fondé sur un four équipé d’électrodes de graphite, pour générer deux arcs électriques, alimentées en courant continu au dessus du bain et de deux électrodes de graphite, alimentées en courant alternatif, immergées dans le bain pour homogénéiser la température du bain par effet Joule ([Inentec, 2011](#)). Un gazéifieur autothermique peut se trouver en amont du four à plasma selon l’objectif de production d’électricité visé (cf. Figure II-18). Plusieurs installations fonctionnent (ou ont fonctionné) depuis 1999 à Richland, au Japon et en Malaisie sur des déchets aussi divers que des ordures ménagères, des déchets d’activité de soins, des déchets amiantés, des déchets issus de l’industrie nucléaire ou du PCB.

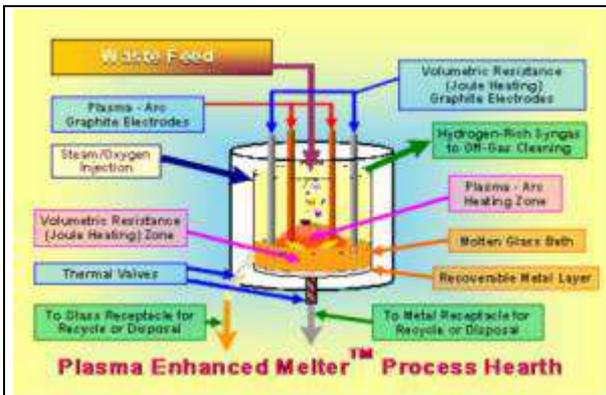


Figure II-17 : Le réacteur PEM.

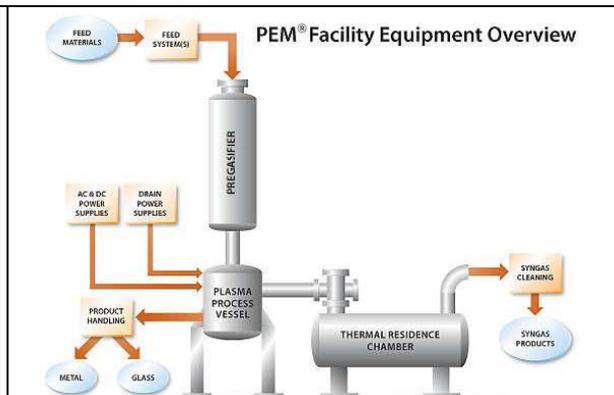


Figure II-18 : Schéma du procédé STARTECH/InEnTec.

II - 2 - 3 - 2 - 6 - Le procédé HITACHI / WESTINGHOUSE

Le procédé HITACHI / WESTINGHOUSE (WESTINGHOUSE PLASMA Corp est une branche de ALTER NRG) est fondé sur une sorte de cubilot (cf. Figure II-19) équipé de

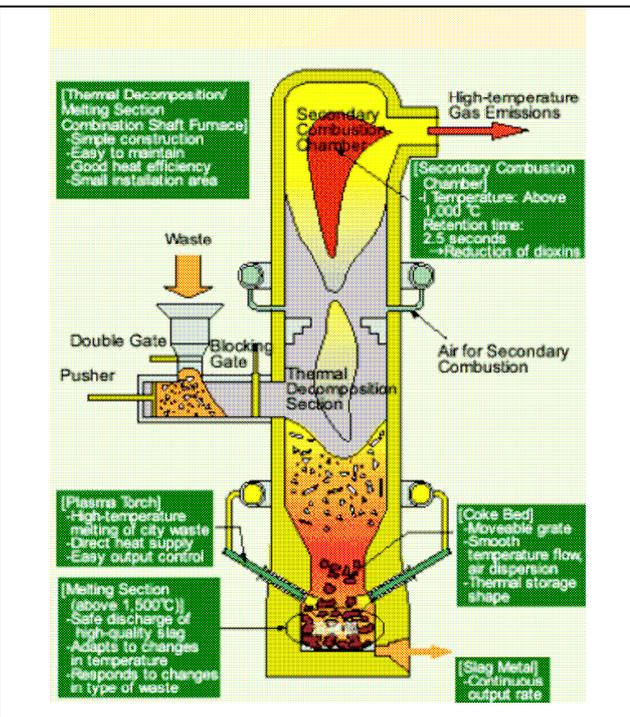
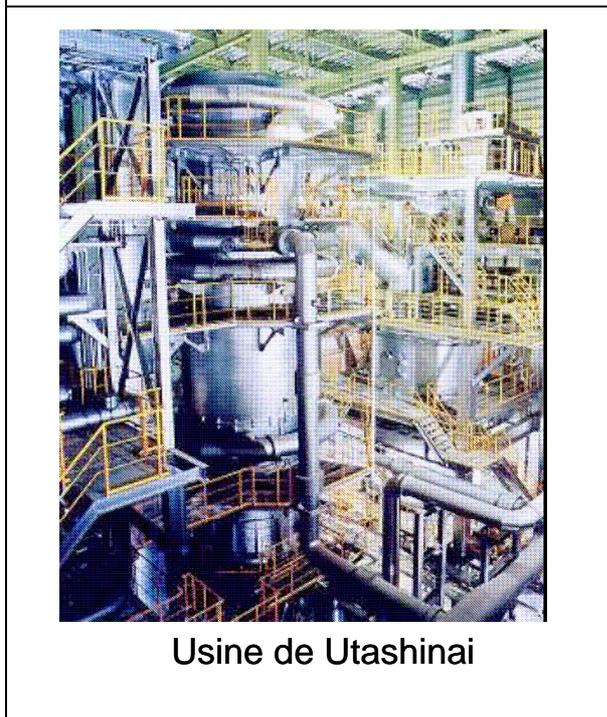
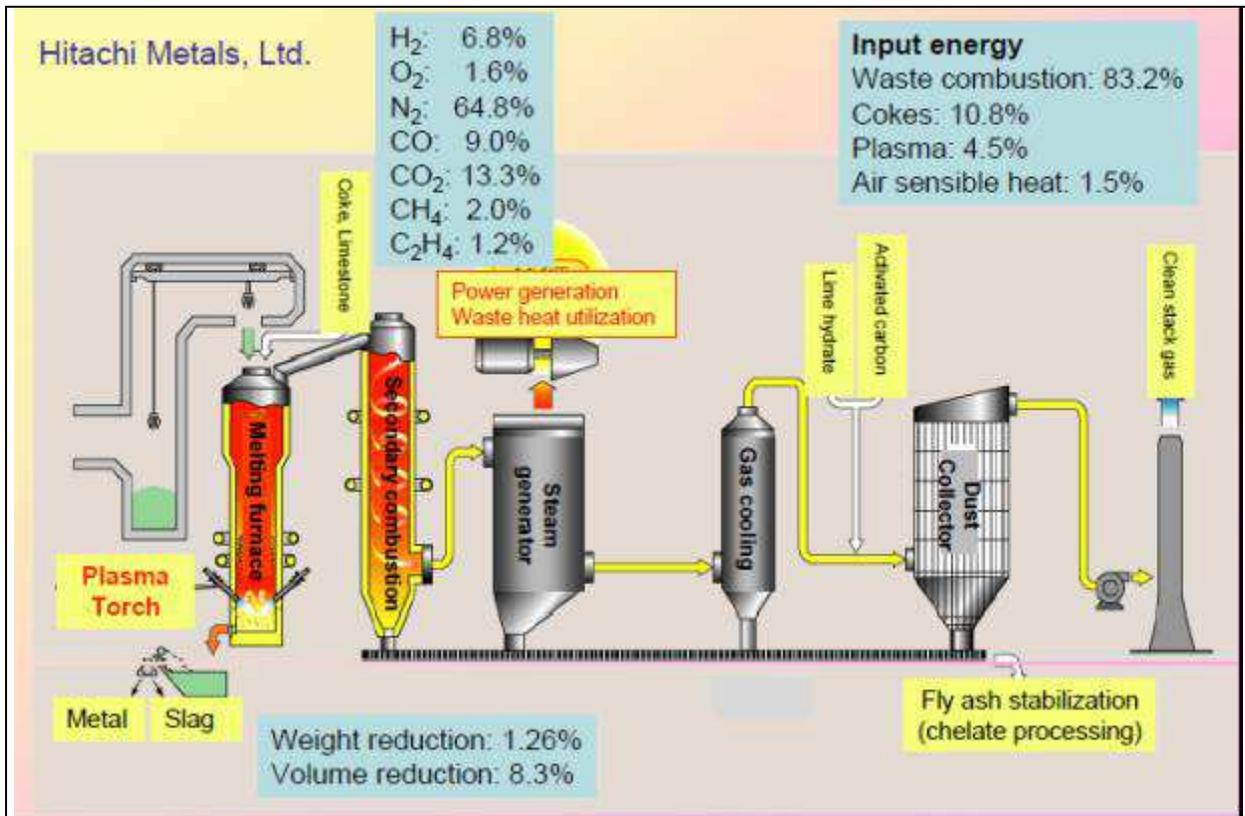


Figure II-19 : Le procédé HITACHI / WESTINGHOUSE

torches à plasma à arc non transféré fonctionnant à l’air ([Westinghouse, 2011](#)); à la base la température dépasse 1500°C et les cendres liquides sont coulées pour former un vitrifiât inerte ; le gaz qui contient environ 10 % de CO et autant d’hydrogène (tout dépend de la composition du déchet) est brûlé dans une tour de post combustion pour alimenter une chaudière accouplée à un turbo-alternateur. Deux usines fonctionnent au Japon depuis une dizaine d’années : l’une dans la ville de Mihama-Mikata traite 24 t.j⁻¹ d’ordures ménagères et 4 t.j⁻¹ de boues résiduaires urbaines, l’autre dans la ville de Utashinai traite 300 t.j⁻¹ de broyats. Une autre usine serait en construction par la société GEOPLASMA dans le comté de Sainte Lucie en Floride.

II - 2 - 3 - 2 - 7 - Le procédé EER/PGM



Figure II-20 : L’usine de démonstration d’Yblin de EER.

La société EER en Israël a construit une usine de démonstration sur le site d’Yblin (cf. Figure II-20) pour traiter différents types de déchets ([EER, 2011](#)) ; le procédé PGM (pour Plasma Gasification Melting) utilisé, similaire au précédent, avait été initialement développé par l’Institut KOURTCHATOV de Moscou pour traiter des déchets issus de l’industrie nucléaire ; EER revendique une production d’électricité

de 1386 kWh.t⁻¹ de déchet dont le PCI est de 2830 kWh.t⁻¹ sachant que les torches à plasma consomment 550 kWh.t⁻¹ de déchet.

II - 2 - 3 - 2 - 8 - La proposition SOLENA Group

SOLENA Group, qui est une « agrégation » de Global Plasma Systems Group, de WESTINGHOUSE Plasma Corp et de STONE & WEBSTER, communique beaucoup sur son procédé (cf. Figure II-21), similaire à celui de HITACHI, et ses projets mais ne semble pas avoir, jusqu’à ce jour, de réalisation industrielle conséquente ([Solena, 2011](#)).

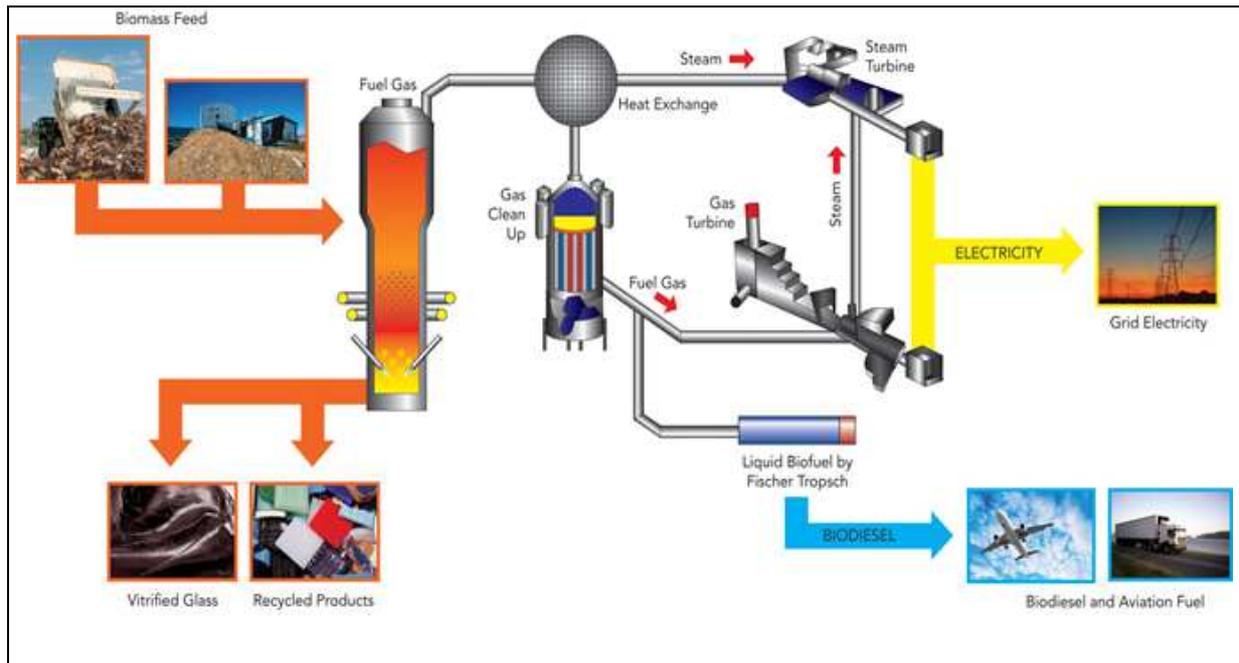


Figure II-21 : Le schéma de procédé proposé par SOLENA Group.

II - 2 - 3 - 3 - Procédés de laboratoire récents (dernière décennie)

II - 2 - 3 - 3 - 1 - A l'institut de Physique des Plasmas de Prague

Il s'agit bien de gazéification de biomasse et non de déchets variés. Ce programme de R & D est conduit à l'Institut de Physique des Plasmas de Prague qui dispose des installations adaptées et surtout d'une torche à plasma très particulière ; il est conduit dans le cadre d'une coopération Flandres/Tchéquie avec l'Université de Gand (le professeur Van Oost) et l'entreprise Belge EnviTech spécialisée dans la production de biogaz, généralement dans des « digesteurs » anaérobie.

Le procédé ([Van Oost, 2009](#)) utilise la torche à plasma, dite « torche à eau liquide » qualifiée de « hybride » depuis que la cathode est protégée par une injection d'argon ; son schéma de principe, très simplifié, est présenté sur la Figure II-22 ; l'originalité de cette torche dont le principe date des années 60 réside dans le fait que la colonne d'arc est confinée (stabilisée) dans une gaine de vapeur d'eau ; dans la tête se trouve la cathode suivi d'un diaphragme ; entre les deux on introduit de l'argon qui protège la cathode en tungstène de l'oxygène provenant de la dissociation de la vapeur d'eau ; ce bloc constitue aussi une torche pilote qui permet d'amorcer l'arc entre la cathode et la cathode extérieure. En aval le corps de torche est constitué d'anneaux à la forme très sophistiquée dans lesquels on injecte de l'eau en vortex autour de la colonne d'arc ; une fraction de l'eau est vaporisée et constitue le gaz

plasma alors que l’excès d’eau liquide est extrait ; enfin l’arc vient s’accrocher sur le flan d’une anode en cuivre, extérieure au corps de torche, mobile en rotation très rapide pour répartir l’érosion.

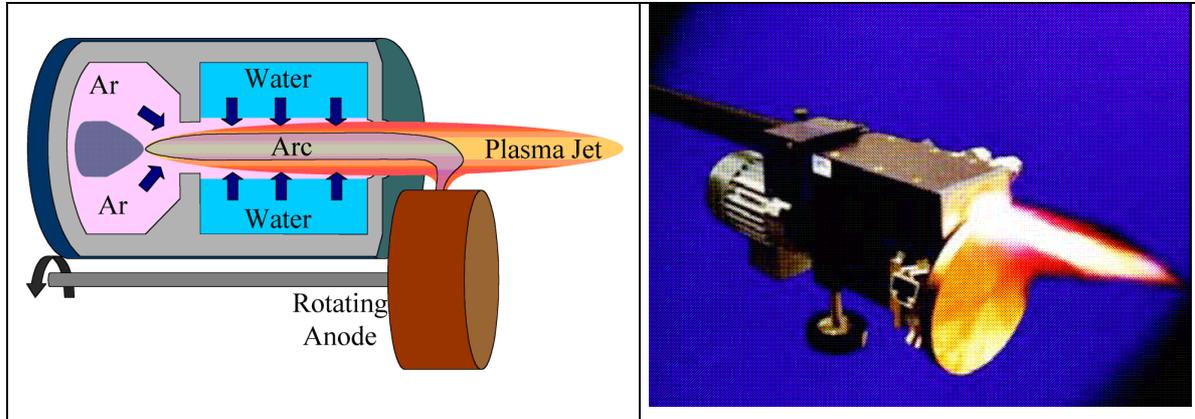


Figure II-22 : La torche hybride à eau liquide de l’Institut de Physique des Plasmas de Prague.

La colonne d’arc, d’une dizaine de centimètres se développe dans un milieu constitué de vapeur d’eau, d’oxygène et d’hydrogène : la tension d’arc est élevée. Les paramètres de marche sont présentés dans le Tableau II-2. Le débit masse de vapeur d’eau constituant effectivement le gaz plasmagène est faible ; par conséquent l’enthalpie massique et donc la température sont inhabituellement élevées : jusqu’à 25 000 K sur l’axe en sortie de tuyère. Le rendement thermique est excellent. Pouvoir apporter au sein du milieu réactionnel une quantité d’énergie avec si peu de matière est un avantage incontestable d’autant que la nature du vecteur d’énergie – de la vapeur d’eau – est tout à fait appropriée pour les réactions de gazéification. Un inconvénient de cette torche réside dans cette anode extérieure volumineuse, encombrante (cf. Figure II-23), qui pose problème pour l’adapter sur un réacteur qui doit être étanche. En outre cette torche n’a jamais été utilisée en conditions industrielles.

arc current: 350 – 550 A
arc power: 96 – 155 kW
plasma – H ₂ O + Ar : 0,58 – 0,69 g.s ⁻¹
plasma enthalpy: 83 – 135 MJ.kg ⁻¹
exit centerline temperature: 15 000 - 25 000 K
exit centerline velocity: 3000 - 7000 m.s ⁻¹
Tableau II-2 : Paramètres de marche de la torche hybride à eau liquide de l’Institut de Physique des Plasmas de Prague.

Un inconvénient de cette torche réside dans cette anode extérieure volumineuse, encombrante (cf. Figure II-23), qui pose problème pour l’adapter sur un réacteur qui doit être étanche. En outre cette torche n’a jamais été utilisée en conditions industrielles.

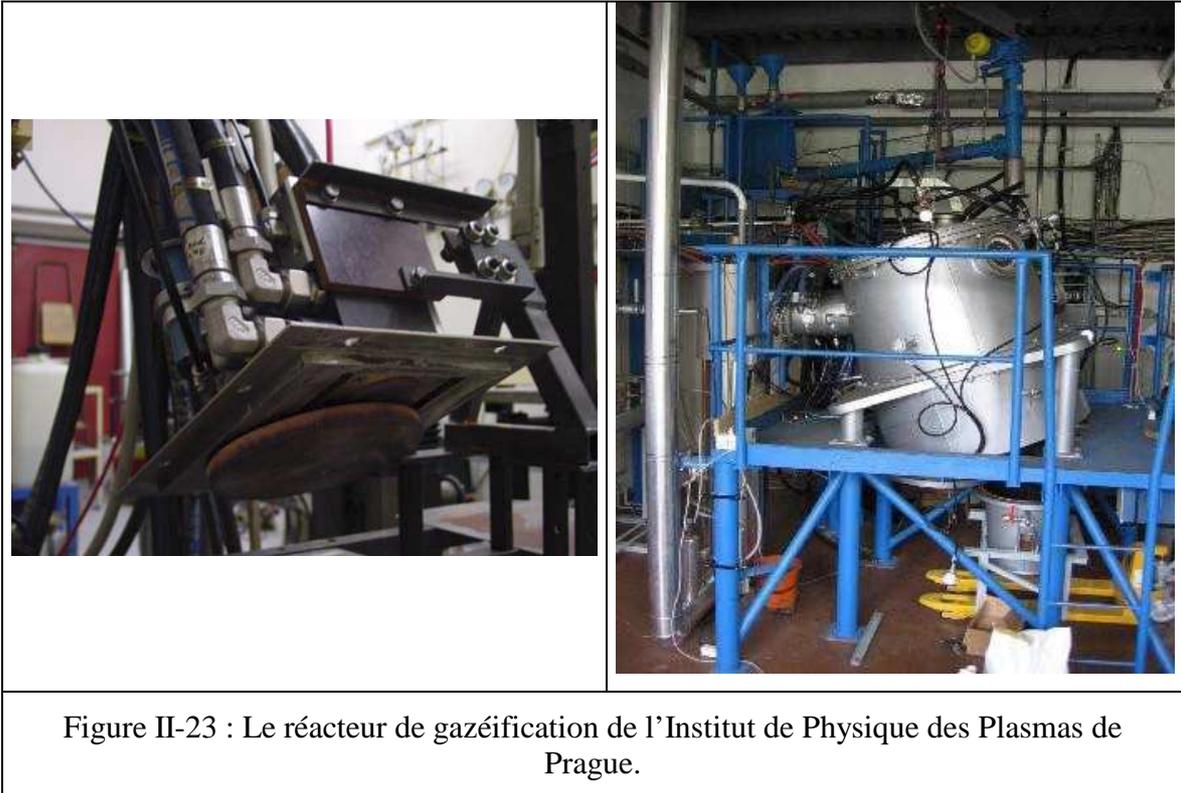


Figure II-23 : Le réacteur de gazéification de l’Institut de Physique des Plasmas de Prague.

Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure II-23 et sur la Figure II-24 ; la torche est placée au sommet d’un four garni d’un réfractaire d’épaisseur 40 cm qui autorise une température de 1700°C ; la paroi externe est refroidie par circulations d’eau afin de dresser les bilans calorimétriques ; des copeaux de bois sont introduits via un sas inerté sous pression d’azote, par gravité de telle sorte qu’ils contactent le jet de plasma à environ 30 cm en aval de la sortie de torche ; les copeaux sont en partie gazéifiés en vol ; la fraction non gazéifiée tombe au fond du four où se poursuivent les réactions de gazéification ; la sortie du gaz de synthèse ne peut se faire qu’en traversant la zone à haute température en haut du four de telle sorte que les goudrons éventuels soient craqués ; du CO₂, de la vapeur d’eau, de l’oxygène peuvent être introduits au sommet du four pour modifier la composition de l’atmosphère du four ; l’ensemble est largement instrumenté.

Le débit-masse a été porté jusqu’à 47,5 kg.h⁻¹ avec une production de gaz de synthèse de 120 m³.h⁻¹ traduisant une gazéification complète. Le PCI du gaz produit correspond à environ 2,5 fois l’énergie électrique consommée ; la consommation énergétique nécessaire à la production de 1 kg d’hydrogène est comprise entre 50 et 150 MJ selon les paramètres de marche du procédé.

Les teneurs et compositions des goudrons sont indiquées dans le Tableau II-3 sont de l’ordre de 1000 fois plus faible que celles rencontrées dans les gazéifieur « classiques ».

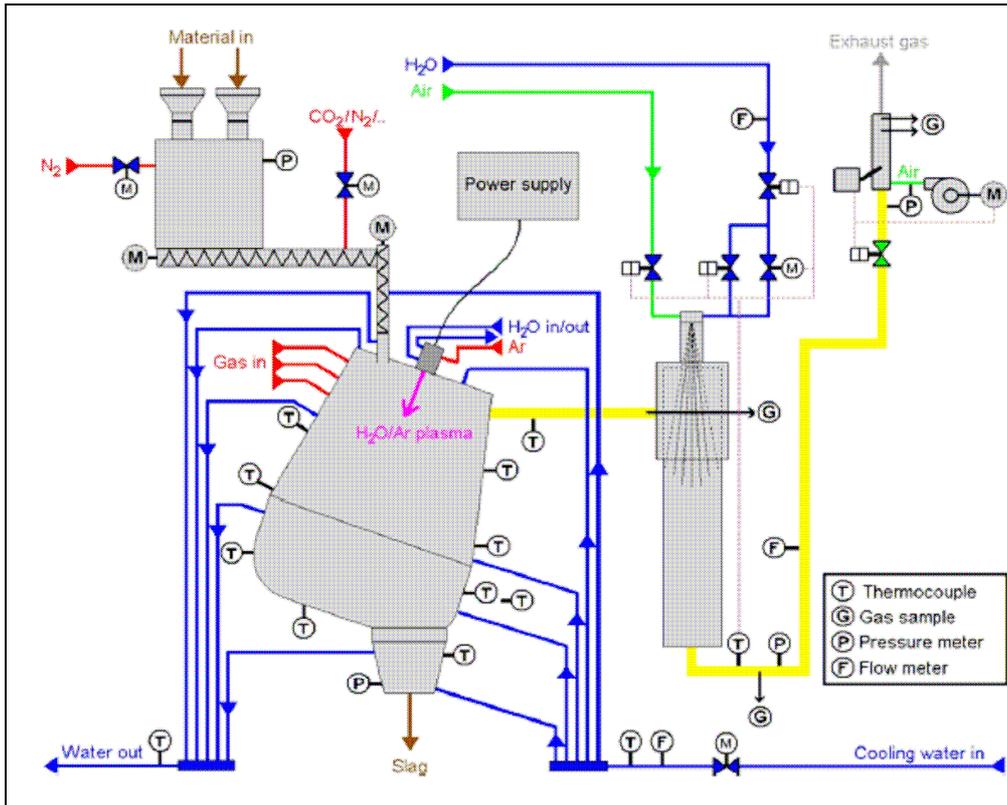


Figure II-24 : Schéma du procédé de gazéification de l’Institut de Physique des Plasmas de Prague.

Content of polyaromatic hydrocarbons		
Plasma torch power [kW]	95	138
CO ₂ flow rate [slm]	23	13
Humidity of treated wood [w/w]	10.1	10.1
Wood flow rate [kg/hour]	20	20
Fluorene [µg/m ³]	45.5	6.0
Phenanthrene [µg/m ³]	223.5	56.0
Anthracene [µg/m ³]	1.0	0.5
Fluoranthene [µg/m ³]	199.0	535.5
Pyrene [µg/m ³]	814.0	2 331.0
Benz[a]anthracene [µg/m ³]	<1	<1
Chrysene [µg/m ³]	7.0	4.0
Benzo[ghi]fluoranthene [µg/m ³]	0.8	<1
Benzo[a]pyrene [µg/m ³]	11.5	11.0
Benzo[ghi]perylene [µg/m ³]	250.5	282.0

Content of benzene, toluene and tar (SPE)			
Plasma torch power [kW]	107	107	107
CO ₂ flow rate [slm]	5	10	60
Humidity of treated wood [w/w]	20.2	20.2	20.2
Wood flow rate [kg/hour]	10	20	50
Benzene [mg/Nm ³]	1,5	2,7	116,2
Toluene	< 1 mg/Nm ³		
Tar - SPE	< 10 mg/Nm ³		

Tableau II-3 : Teneur et composition des goudrons obtenus par le procédé de gazéification de l’Institut de Physique des Plasmas de Prague.

II - 2 - 3 - 3 - 2 - A l’institut d’Electrophysique de Saint-Petersbourg

Cet institut ([Rutberg et al., 2011](#)) a développé une famille de torches à plasma à arc non transféré ayant la particularité de fonctionner en courant alternatif triphasé à tension élevée (cf. Figure II-25), les 3 électrodes, en forme de barreaux cylindriques en cuivre allié, sont placées dans une chambre unique où le gaz plasmagène, injecté en vortex, peut être de l’air, de la vapeur d’eau ou du CO₂ pour les opérations de gazéification de biomasse.

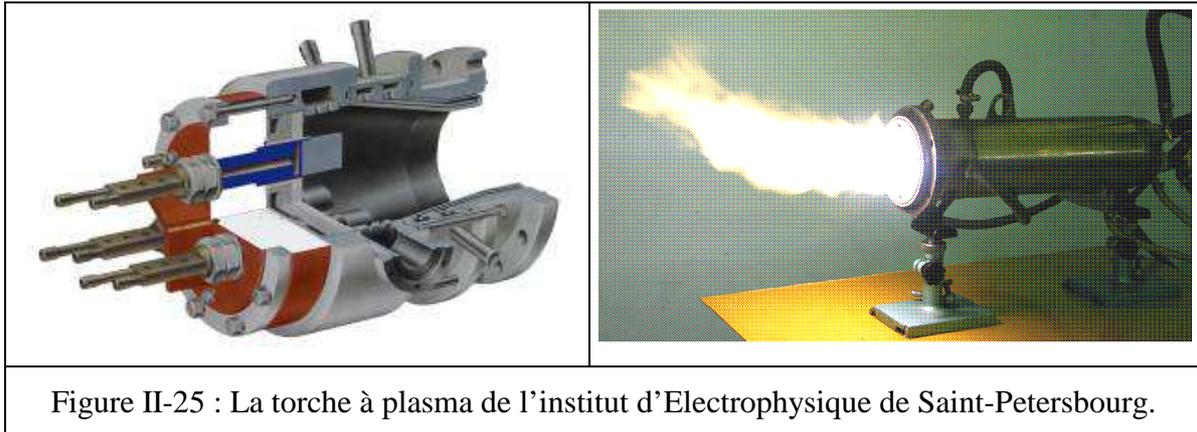
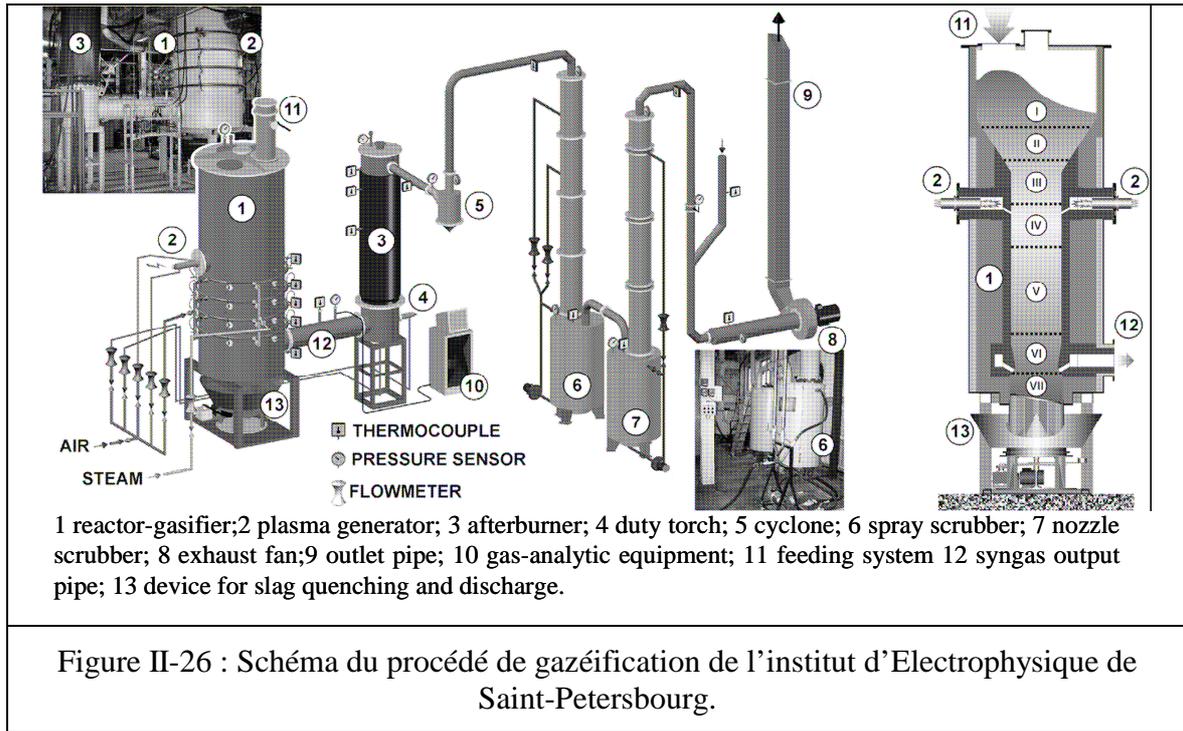
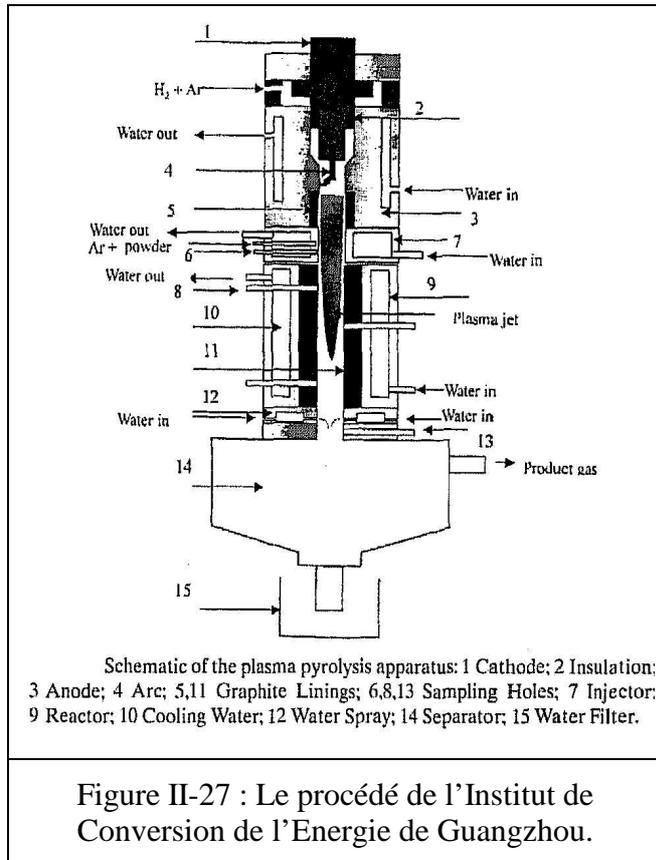


Figure II-25 : La torche à plasma de l’institut d’Electrophysique de Saint-Petersbourg.

La Figure II-26 présente le synoptique du procédé ; le réacteur de gazéification est une cuve de 4 m de haut, de diamètre 1,6 m, garnie de réfractaire de telle sorte que le diamètre intérieur est de 0,6 m. La charge est introduite au sommet de la cuve (de 60 à 100 kg.h⁻¹) alors que les 2 torches à plasma se trouvent à 1,9 m au-dessus de la sortie des gaz ; la fraction minérale est extraite à la base de la cuve au travers d’une grille mobile et d’un extracteur noyé dans un siphon assurant l’étanchéité. L’énergie nécessaire provient d’une part de la combustion partielle de la biomasse par injection d’air, d’autre part de l’apport d’énergie électrique par les torches à plasma ; les auteurs indiquent un apport d’air de l’ordre de 1 à 1,5 kg d’air par kg de bois à 20 % d’humidité et de PCI 13,9 MJ.kg⁻¹, rapporté à 1 kg de bois, le PCI du gaz produit (27 % d’H₂, 29 % de CO, 36 % de N₂ et 7 % de CO₂) serait de ~13,5 MJ pour une consommation d’énergie électrique de 2,16 MJ ; ils estiment que l’on pourrait produire 8,58 MJ d’électricité et 7,47 MJ thermiques ; le rendement de conversion du PCI du bois en électricité serait donc de $(8,58 - 2,16) / 13,9 = 46 \%$.



II - 2 - 3 - 3 - 3 - A l’Institut de Conversion de l’Energie de Guangzhou



Ce procédé (Zhao, 2001) consiste à injecter du bois pulvérisé porté par un courant d’argon dans un jet de plasma argon/hydrogène généré par une torche à plasma à arc non transféré, la zone de réaction est un cylindre de graphite. Des paramètres de marche sont : $I = 150 \text{ A}$, $V = 270 \text{ V}$, $P_{\text{él}} = 10,5 \text{ kW}$, débits de gaz plasmagène $2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d’Ar et $1,2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d’ H_2 , débit de gaz porteur $2 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ d’Ar, débit de charge $3 \text{ à } 14 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. La composition du gaz obtenu se distingue par une teneur élevée en acétylène : jusqu’à 8 %, le taux de conversion du carbone est très variable : de 20 à 80 % sans que la raison en soit donnée.

II - 2 - 3 - 3 - 4 - Au CEA/DEN DTN/STPA/LPC

Dans les procédés de gazéification « classiques » le séchage, le transport et le prétraitement de la biomasse représentent une part importante du coût global ; en conséquences il a été envisagé de convertir par plasma, non pas de la biomasse « brute », mais une huile résultant d’une pyrolyse de biomasse : c’est l’objet du programme GALACSY (Guenadou et al., 2011) (Lorcet, 2009). La charge résulte de la pyrolyse de bois de pin ; elle est fournie par la société Biomass Technology Group ; cette huile peut être représentée par la pseudo formule $\text{CH}_{2,3}\text{O}_{0,9}$. Le jet de plasma d’argon ou d’argon/hélium était produit par une torche à arc non transféré fonctionnant sous un courant de 400 A, la tension était de 35 V pour un débit de gaz plasmagène de $20 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d’argon et de $20 \text{ NL}\cdot\text{min}^{-1}$ d’hélium, la puissance électrique effective étant de 6,2 kW. L’huile de pyrolyse, contenue dans un réservoir en inox pressurisé avec de l’argon, est introduite à raison de $1,3 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$ dans le réacteur par un injecteur positionné à 18,5 mm axialement et 15 mm radialement de l’axe de la sortie de tuyère. La torche est placée au sommet du réacteur, de type réacteur à flux entraîné vertical (cf. Figure II-28).

Le taux de conversion en CO est d’environ 45 %. Les goudrons de faible poids moléculaire (BTX) n’ont pu être quantifiés tandis que les autres ont une concentration inférieure à $0,1 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$ (cf. Figure II-29).

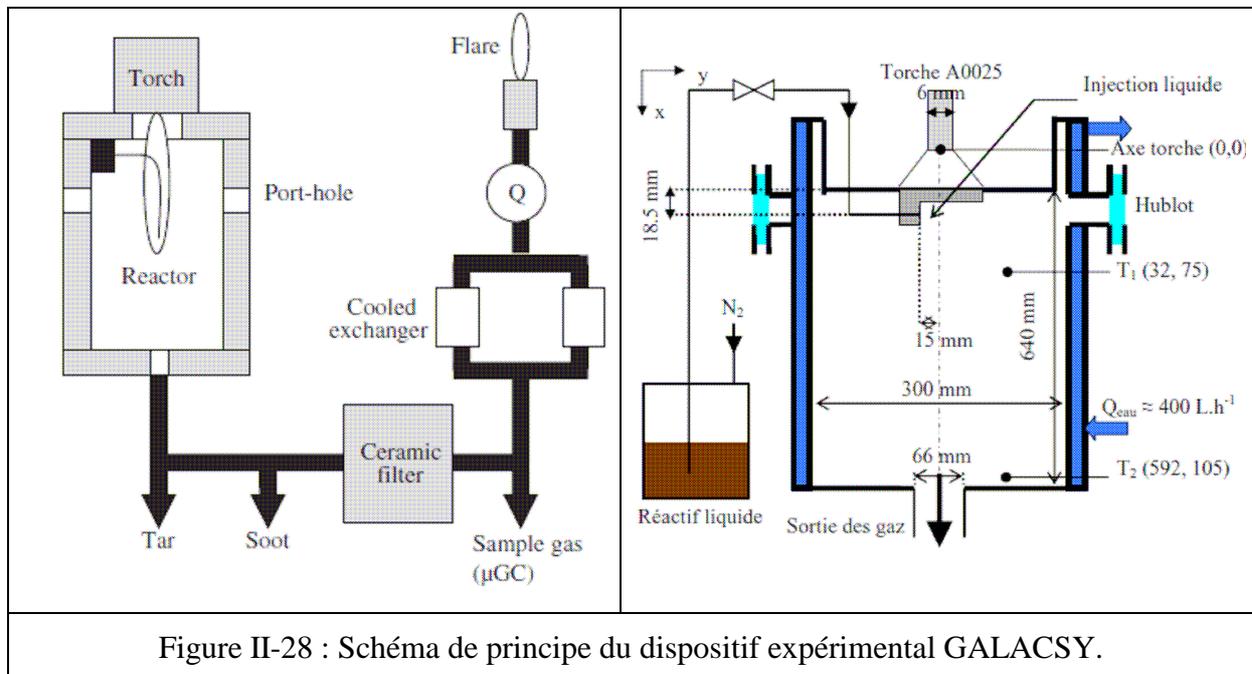
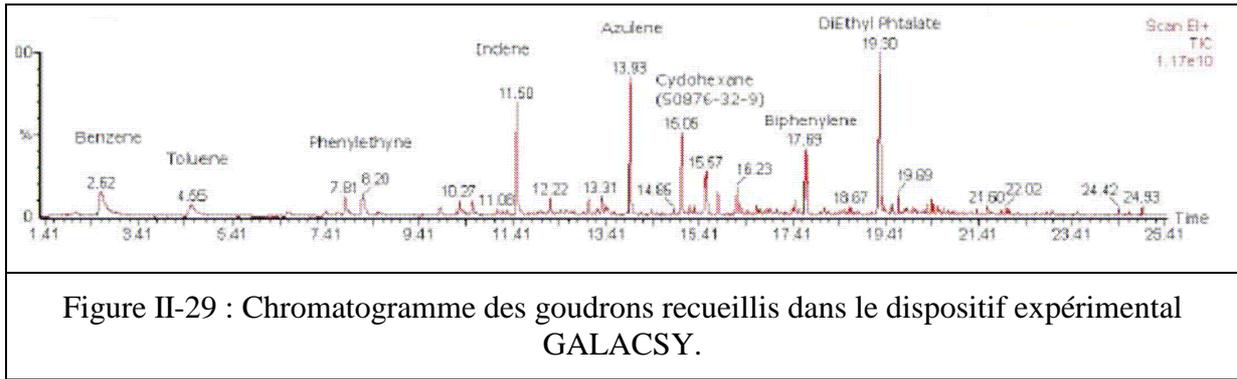


Figure II-28 : Schéma de principe du dispositif expérimental GALACSY.



II - 3 - Conclusion sur les procédés de gazéification

Les procédés de gazéification hors plasma que nous avons étudié dans ce chapitre sont des procédés autothermiques qui présentent comme premier inconvénient une diminution du taux de conversion du carbone par rapport aux procédés allothermiques. De plus, il persiste des problèmes techniques tels la mauvaise efficacité des transferts de chaleur, les fortes teneurs en goudrons des gaz ou encore la fusion des cendres dans le réacteur (cf. Tableau II-1).

Lorsque l’on s’intéresse aux procédés pour lesquels le plasma constitue une source d’énergie externe, les procédés allothermiques, on note l’augmentation du taux de conversion du carbone. Mais les procédés actuellement sur le marché concernent avant tout la gazéification de charbon et de divers déchets. Et dans ces cas nous retrouvons certains problèmes techniques associés à la gazéification : forte exigence sur la granulométrie de la matière première, production de CO₂ incompatible avec la volonté de production de carburants liquide, production de goudrons ou de suies, etc. Mais ils apportent également des idées intéressantes comme l’incorporation des cendres par un laitier par exemple.

Les procédés à l’étude sur la gazéification de biomasse montrent que non seulement les rendements de conversion sont bons mais aussi que cette matière première permet la production d’un gaz pauvre en goudrons ([Van Oost, 2009](#)). En revanche il est toujours nécessaire d’avoir une granulométrie maîtrisée de la biomasse, voire d’utiliser des huiles de pyrolyse comme pour le procédé GALACSY ([Guenadou et al., 2011](#) ; [Lorcet, 2009](#)).

Il est donc intéressant de s’intéresser à la production de syngaz à partir de biomasse via un procédé de gazéification allothermique dont l’énergie serait apportée par un plasma. L’enjeu étant alors de conserver les avantages des procédés existants, comme les taux de

conversions du carbone élevés, la prise en charge des cendres par un laitier et la faible production de goudrons, tout en essayant de résoudre les problèmes restant.

C’est l’objet de l’utilisation de notre réacteur qui nous permet d’utiliser, en plus d’un arc électrique, un bain de verre qui pourrait :

- prendre en charge les cendres de la biomasse,
- augmenter les transferts de chaleur au solide et ainsi améliorer la conversion du carbone,
- exercer le rôle de support physique à la biomasse pour donner le temps nécessaire à la gazéification de particules centimétriques.

De plus, nous espérons travailler avec une biomasse dont l’humidité est comprise entre 8 et 30 %, c'est-à-dire avec une biomasse « brute », limitant encore le coût de sa préparation.

III - MATERIELS ET METHODES

III - 1 - La biomasse utilisée

Dans le cadre de notre étude sur la gazéification nous nous intéressons plus spécifiquement à la biomasse ligno-cellulosique. Cette appellation désigne divers matériaux tels que céréales, bois ou paille, ayant chacun des propriétés spécifiques (cf. Tableau I-1).

Tous ces matériaux ont cependant des caractéristiques communes concernant leur structure et leur composition. Nous avons choisi de prendre comme référence le bois car sa disponibilité sur le territoire est importante et ses caractéristiques physico-chimiques en font un bon représentant de l'ensemble de la biomasse. De plus son taux d'humidité est facilement contrôlable et sa traçabilité nous assure l'absence de traitements chimiques qui pourraient créer des artefacts lors des essais.

Le bois de hêtre a été choisi pour plusieurs raisons :

- Son importante disponibilité sur le territoire français (9 % de nos forêts).
- Son appartenance à la catégorie des feuillus en fait un modèle de choix pour une gazéification dont l'objectif est l'obtention d'un gaz sans suies ni goudrons. En effet, la présence de trop de résine dans le bois sec provoquerait une pyrolyse dès l'entrée dans l'atmosphère de la particule de bois, créant ainsi des suies. Avec le bois de hêtre la particule peut monter en température plus facilement et les réactions de gazéification seront les seules à prendre place dans le réacteur nous permettant d'obtenir des produits plus homogènes.
- Son utilisation quotidienne dans l'ameublement, les jouets et même le fumage alimentaire nous permet de trouver des échantillons disponibles en grande quantité, rapidement et avec des spécifications précises.

De plus la composition du hêtre de formule brute $C_6H_{8,56}O_{4,05}$ (cf. Tableau III-1) correspond tout à fait à la composition moyenne du bois $C_6H_9O_4$ et contient peu de matières minérales (environ 1 % massique) qui pourraient avoir un effet catalytique ou inhibiteur sur la gazéification que nous ne souhaitons pas étudier ([Buyn et Choi, 2002](#)).

Type de biomasse	Unités	Bois	Ecorces	Plantes énergétiques	Coquille	Noyaux	Pailles	Biomasse aquatique	Charbons
Nombre d'espèces ayant servi à calculer la moyenne		43	6	8	20	11	32	4	7
% massique de C	% ms*	50,0 ± 2,2	55,7 ± 2,3	48,6 ± 2,1	48,7 ± 3,0	49,7 ± 1,8	44,3 ± 4,1	34,4 ± 7,3	70,7 ± 10,0
% massique de H	% ms	6,1 ± 0,4	5,6 ± 0,2	5,9 ± 0,3	5,9 ± 0,5	5,9 ± 0,3	5,9 ± 1,0	4,5 ± 0,8	4,6 ± 0,8
% massique de O	% ms	42,7 ± 2,0	37,7 ± 0,6	42,9 ± 1,9	41,4 ± 3,5	42,4 ± 1,5	39,6 ± 4,8	26,8 ± 5,3	13,6 ± 11,8
Formule en C		6	6	6	6	6	6	6	6
Formule en H		8,8 ± 0,6	7,4 ± 0,4	8,7 ± 0,1	8,7 ± 1,1	8,5 ± 0,6	9,5 ± 0,9	9,5 ± 0,7	4,9 ± 1,4
Formule en O		3,9 ± 0,3	3,1 ± 0,2	4,0 ± 0,2	3,8 ± 0,4	3,8 ± 0,2	4,1 ± 0,6	3,5 ± 0,3	1,0 ± 1,0
Cendres	% ms	0,8 ± 1,0	2,0 ± 1,8	2,0 ± 2,5	3,6 ± 3,5	1,9 ± 1,1	9,3 ± 5,3	30,7 ± 13,4	8,0 ± 4,6
Matières volatiles	% ms	82,3 ± 4,9	65,7 ± 7,3	79,1 ± 3,4	74,8 ± 4,2	78,5 ± 1,7	71,9 ± 6,4	64,2 ± 11,6	36,7 ± 20,1
Carbone Fixe	% ms	15,4 ± 3,0	29,0 ± 4,5	17,5 ± 1,8	21,4 ± 3,9	19,8 ± 1,1	18,4 ± 3,		54,4 ± 19,3
PCS mesuré	MJ.kg ⁻¹	19,9 ± 0,9	21,3 ± 0,8	19,3 ± 1,0	19,3 ± 1,5	19,9 ± 0,8	17,5 ± 1,4	13,5 ± 3,2	28,8 ± 3,9
PCI	MJ.kg ⁻¹	18,6 ± 0,9	20,1 ± 0,8	17,8 ± 0,7	18,1 ± 1,5	18,7 ± 0,8	16,1 ± 1,4	12,0 ± 3,2	27,7 ± 4,0
Enthalpie standard de formation (Boissonet et Seiler, 2003)	MJ.mol ⁻¹	-0,78 ± 0,09	-0,68 ± 0,09	-0,85 ± 0,11	-0,83 ± 0,25	-0,75 ± 0,10	-1,14 ± 0,20	-1,87 ± 0,45	-0,45 ± 0,21

Tableau III-1 : Propriétés moyennes de différentes biomasses et combustibles solides ([Dupont, 2006](#)).

*% ms = pourcentage sur la masse sèche.

Type de biomasse	Unités	Hêtre
Pourcentage massique de C	% ms	49,1
Pourcentage massique de H	% ms	44,1
Pourcentage massique de O	% ms	5,84
Formule en C		6
Formule en H		8,56
Formule en O		4,05
Cendres	% ms	0,3
Soufre total	% ms	0,032
Chlore total	% ms	0,017
Calcium	% ms	0,11
Potassium	% ms	0,088
Magnésium	% ms	0,032
Phosphore	% ms	0,0093
Manganèse	% ms	0,022
Fer	% ms	0,013
Sodium	% ms	0,0028
Silicium	% ms	0,025
PCS mesuré	MJ.kg ⁻¹	19 (Deglise et Donnot, 2004)
PCI	MJ.kg ⁻¹	14 (ADEME, 2010)
Enthalpie standard de formation (Boissonnet et Seiler, 2003)	MJ.mol ⁻¹	-0.78 ± 0,09
Tableau III-2 : Composition du bois de hêtre anhydre mesurée sur nos échantillons d'éclats « carrés » et son pouvoir calorifique.		

III - 1 - 1 - Choix des échantillons

L'objectif de ces travaux est de tester le dispositif existant d'un réacteur à arc électrique pour la gazéification de biomasse afin de voir si le procédé permet de produire un gaz de synthèse de bonne qualité. Pour cela nous avons besoin d'échantillons de hêtre en grande quantité, n'ayant subi aucun traitement, calibrés et facilement injectables dans le réacteur avec le dispositif disponible au laboratoire. Nous avons trouvé ce type d'échantillon auprès de la Société SPPS (Argenteuil) qui produit entre autre des éclats carrés de hêtre utilisables pour le fumage alimentaire. Les échantillons doivent être idéalement de dimension centimétrique pour vérifier que le plasma transmet suffisamment d'énergie aux particules pour les gazéifier. Mais la dimension maximum des éclats utilisés est fixée par nos limites techniques de distribution, la vis de distribution ne pouvant prendre en charge des éclats que d'environ 10 mm au maximum. Nous utilisons donc un mélange d'éclats carrés de hêtre dont la taille varie entre 4,5 et 9 mm pour la plus grande dimension (cf. Figure III-2 et Tableau III-3).

Afin de vérifier nos hypothèses sur la gazéification de grosses particules d'autres tests sont effectués avec des échantillons différents. Il s'agit de billes de hêtres fournies par la société AS'BOIS (Saint Julien) qui sont des modèles parfaits car de symétrie parfaitement sphérique. Un bon compromis entre la taille des particules et la difficulté d'injection à été trouvé en utilisant des billes de 18 mm de diamètre (cf. Figure III-1 et Tableau III-3). Celles-ci sont suffisamment grosses pour nous permettre de confirmer nos hypothèses sur la gazéification de grosses particules et facilement injectables de façon individuelle dans le réacteur pour nous permettre de les observer sur le bain de verre.



Figure III-1 : Photographie des différentes billes de bois disponibles.



Figure III-2 : Photographie des éclats de hêtre humidifiés dans le distributeur de biomasse.

	Billes	Eclats carrés
Diamètre moyen (mm)	18,07	
Longueur moyenne (mm)	 	6,97
Largeur moyenne (mm)	 	3,24
Epaisseur moyenne (mm)	 	1,36
Masse (g)	2,23	0,012
Masse volumique (kg.m ⁻³)	722,6	390,8

Tableau III-3 : Caractéristiques moyennes des particules, mesurées sur 100 échantillons.

III - 1 - 2 - Détermination de l'humidité de la biomasse

L'humidité des combustibles bois représente la teneur en eau de ce combustible. L'humidité est une donnée capitale pour la détermination du PCI.

Deux types d'humidité sont employés :

- Humidité sur brut (H) : il s'agit du rapport entre la masse d'eau contenue dans le bois et la masse totale du bois.
- Humidité sur sec (h) : il s'agit du rapport entre la masse d'eau contenue dans le bois et la masse sèche du bois.

Correspondance entre les deux expressions de l'humidité, exprimée en pourcentages :

$$H = (h / 100 + h) * 100$$

$$h = (H / 100 - H) * 100$$

Dans ce qui suit, l'humidité se rapporte à l'humidité sur brut (H).

Afin de contrôler l'humidité de ces échantillons, nous utilisons un analyseur d'humidité DENVER INSTRUMENT, modèle IR 120.

La méthode d'analyse repose sur le principe de séchage/pesage d'un échantillon. L'humidimètre nous permet de réaliser les deux opérations simultanément et en continu.

Pour établir un programme de mesure où la montée en température assure une déshydratation complète des échantillons, sans pour autant volatiliser d'autres produits que l'eau, nous avons choisi de suivre la méthode d'analyse par déshydratation décrite par l'ADEME ([ADEME, 2001](#)). Le principe de cette méthode est le suivant :

- pesée de l'échantillon « humide » avec une précision supérieure à 0,5 g,
- l'échantillon complètement déshydraté est pesé,
- l'humidité en pourcentage est alors donnée par la formule suivante :

$$H = (m_2/m_1) * 100$$

avec m_1 = masse de l'échantillon avant séchage

m_2 = masse de l'échantillon après séchage

L'humidimètre IR 120 réalise le même procédé de façon continue. Nous le programmons pour une montée en température à 105°C la plus rapide possible, puis un maintien de cette valeur. Pendant ce temps, la balance mesure et enregistre en continu la masse de l'échantillon que nous plaçons préalablement au démarrage de l'appareil. Elle réalise ensuite la comparaison de la masse à différents temps avec la masse initiale, c'est à

dire la masse humide. L'opération se poursuit jusqu'à ce que les valeurs obtenues atteignent un plateau, signifiant ainsi une déshydratation complète de l'échantillon.

Les valeurs sont régulièrement imprimées par l'appareil, et de même il imprime masse initiale, masse finale et taux d'humidité sur brut sur le ticket de l'essai.

Ainsi, avant chaque essai nous pouvons préparer la biomasse de façon à avoir un taux d'humidité précis et le contrôler juste au moment de l'essai en prélevant 10 g d'échantillon sur la biomasse que nous mettons dans le distributeur pour injection.

La préparation se fait en ajoutant une quantité d'eau déterminée à la biomasse sèche, 24 h avant l'essai. Le tout est homogénéisé régulièrement et conservé sous film plastique hermétique pour que la biomasse puisse absorber toute l'eau ajoutée de façon homogène.

La quantité d'eau ajoutée est fonction du taux d'humidité à atteindre et tient compte des 8 % d'humidité naturelle déjà présents dans la biomasse dite « sèche ».

III - 2 - Le choix des matériaux

III - 2 - 1 - Le verre

Celui-ci a plusieurs fonctions au sein du dispositif :

- Il absorbe une partie de l'énergie du plasma pour la restituer ensuite à la biomasse par contact et/ou rayonnement.
- Il permet aux particules d'avoir un temps de séjour suffisamment long pour que la gazéification soit complète.
- Il assure la prise en charge des cendres issues du procédé.

Ce verre doit donc être suffisamment fluide pour incorporer les cendres, mais il doit rester visqueux pour que les particules de biomasse « flottent » à sa surface pour rester en contact avec l'atmosphère chaude du réacteur. De plus il ne doit pas être transparent pour pouvoir absorber l'énergie de rayonnement de l'arc électrique et ainsi monter en température.

Le premier verre que nous avons utilisé est un mélange de deux verres existants dont les stocks nous permettaient une utilisation immédiate (cf. Figure III-3). Ce mélange est constitué à part égale de paillettes de FNOC57 et FN1C101 (cf. XVII -) qui seront fondues dans notre creuset (cf. Figure III-4).



La composition de ce verre lui permet à la fois d'absorber les rayonnements par sa couleur sombre et de fondre à des températures d'environ 1000°C. Mais la composition exacte de ce verre n'est pas connue, nous empêchant d'envisager la réalisation d'analyses sur le comportement du verre lors de nos essais.

Le second verre est spécialement fabriqué à partir de poudres dans un réacteur à arc électrique similaire au nôtre afin d'en contrôler la composition (cf. Tableau III-4). Les spécifications sont les mêmes que précédemment avec une exigence supplémentaire : la composition chimique doit être la plus simple et plus éloignée de la composition de la biomasse que possible ; cela pour nous permettre, par analyse, de contrôler l'incorporation des cendres de bois au bain de verre.

Par conséquent nous avons choisi un verre d'oxyde minéral dont l'oxyde formateur est la silice (SiO_2). Afin d'abaisser la température de fusion du verre des oxydes modificateurs sont ajoutés comme l'oxyde de sodium (Na_2O) qui permet de diminuer le degré de cristallisation du verre et ainsi d'en diminuer la température de fusion. La chaux (CaO) est un stabilisant qui permet de limiter la cristallisation au refroidissement, rendant le verre obtenu plus liquide et moins sensible aux baisses de températures. L'oxyde de cobalt (Co_3O_4) est lui un colorant du verre qui était déjà présent dans le premier verre, (cf. Figure III-4) et qui permet d'absorber les rayonnements émis par le plasma grâce à sa couleur bleue plutôt que de les transmettre directement aux parois comme le ferait un verre transparent.

Eléments	En %mas
SiO ₂	66
Na ₂ O	27
CaO	6
NiO	0,75
Co ₃ O ₄	0,25
Tableau III-4 : Composition chimique du verre n°2 (avant les essais de gazéification).	

III - 2 - 2 - Le réfractaire

L'arc plasma permet d'atteindre de hautes températures de façon rapide et localisée. Si l'on veut maintenir une température supérieure à 1000°C de façon homogène dans l'ensemble du ciel du four il est nécessaire de confiner cette énergie à l'intérieur d'un réfractaire capable d'isoler l'enceinte du four des parois refroidies par circulation d'eau.

Ce réfractaire doit être capable de supporter de hautes températures (jusqu'à 1600°C) et des montées en températures brutales (jusqu'à 1000°C en 20 minutes). De plus, il ne devra pas être composé de carbone pour que l'usure du matériau ne vienne pas perturber les bilans matières de la gazéification.

Pour répondre à ces exigences le réfractaire retenu est un silico-aluminate fourni par la société Tellus-ceram "La Briquetterie" (Monsempron-Libos, France), soit du kaolin enrichi en alumine dont les caractéristiques sont rapportées dans le Tableau III-5 :

Température maximum d'emploi : **1 550 °C** Marquage brique * : TR28-09
Description : Kaolin réfractaire enrichi en alumine

Propriétés :	Normes	Unités	Moyenne μ	Ec. Type s	Limites	
					Ti (inf.)	Ts (sup.)
Classification :	ISO 2245		150			
Classification :	ASTM C155		28			
Densité apparente :	ISO 5016	g/cm ³	0.94	0.04		1.05
Résistance à l'écrasement à froid : (// à l' extrusion ou perpendiculaire au pressage)	ISO 8895	MPa	3	0.4	2	
Variation permanente de dimensions : 12h à 1550 °C	ISO 2477	%	-1		-2	
Analyse chimique :	XRF	%				
	Al ₂ O ₃		60		57	
	SiO ₂		37			
	Fe ₂ O ₃		0.8			1.05
	TiO ₂		0.6			0.9
	CaO+MgO		0.4			0.7
	Na ₂ O+K ₂ O		0.9			1.5
Conductivité thermique :	ASTM C182	W/m.K				
(à travers la dimension 114 mm)	200 °C		0.32			0.42
	400 °C		0.34			0.44
	600 °C		0.37			0.47
	800 °C		0.40			0.50
	1 000 °C		0.43			0.54
	1 200 °C		0.45			0.56
Dilatation Thermique : (20°C à 1000°C)	NF B40 308	%	0.55			
Résistance Pyroscopique :	ISO 528	°C	1 750			

Tableau III-5 : Caractéristiques des briques de réfractaire.

III - 2 - 3 - Le creuset

Le bain de verre utilisé pour accueillir la biomasse doit être placé dans un creuset. En effet, d'une part, les briques de réfractaire ne forment pas une enceinte étanche aux liquides, et d'autre part, le silico-aluminate ne peut résister à la corrosion par le verre. Il faut donc protéger les briques de réfractaire de la corrosion du verre.

Pour déterminer le matériel adéquat pour le creuset des tests sont menés dans le four de gazéification ([Mabrouk, 2009](#)) en plongeant plusieurs types de matériaux dans un bain minéral reproduisant la minéralité de la biomasse.

III - 2 - 3 - 1 - Les matériaux céramiques testés :

Compte tenu :

- de l'atmosphère réductrice à l'intérieur du four,
- des températures élevées,
- des montées et descentes en températures rapides (jusqu'à 1000°C en 20 minutes),
- d'une teneur en K₂O du bain minéral pouvant être supérieure à 20 %,

nous avons sélectionné des céramiques à base de carbure de silicium (cf. XVIII -) :

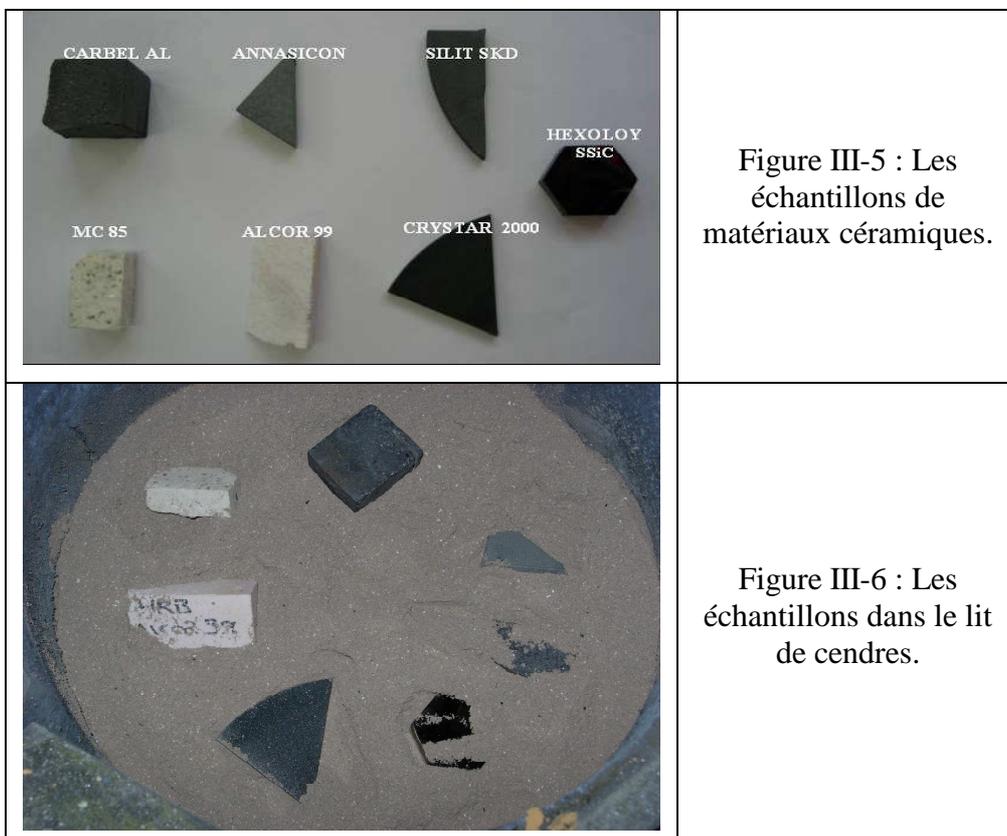
- des produits Saint Gobain :
 - HEXOLOY SSiC Fritté,
 - CRYSTAR 2000 recristallisé,
 - SILIT SKD,
 - ANNASICON RTH,
- un produit Hepworth Refractories (aujourd'hui Preiss Daimler)

Et pour comparer avec des réfractaires plus « classiques » types silico-aluminates :

- des produits Hepworth Refractories :
 - ALCOR 99, à 99 % d'alumine,
 - MC 85, à 85 % d'alumine.

Un échantillon de chaque réfractaire est enrobé dans une résine et le tout est poli sur une face pour disposer d'un témoin pour les observations macro- et microscopiques.

Un autre échantillon de chacun des réfractaires est tronçonné de façon à posséder une forme distincte pour une reconnaissance ultérieure (cf. Figure III-5). Les échantillons ainsi préparés sont placés dans le lit de cendres à l'intérieur du four (cf. Figure III-6) puis recouvert de cendres.



Durant l'essai, la température de l'enceinte atteint 1200°C et les cendres sont totalement fondues. Le bain minéral présente une faible viscosité et des courants de convections élevés se mettent en place, déplaçant les échantillons.

Après l'essai, les morceaux de céramique se retrouvent piégés dans le verre formé par la solidification de la cendre liquide et doivent être dégagés au burin. Les parties récupérées sont placées dans la résine et polis sur une face pour comparaison au témoin. De même un échantillon de verre est préparé pour comparaison.

III - 2 - 3 - 2 - Résultats de l'essai

Parmi tous les échantillons, certains sont pratiquement intacts :

- HEXOLOY SSiC,
- CRYSTAR 2000
- SILIT SKD
- CARBEL AL

Les trois autres sont difficilement identifiables. Cela confirme que les matériaux silico-aluminate ne puissent résister à la corrosion par les cendres.

Une observation au MEB vient confirmer cette première constatation sur la résistance des matériaux à base de carbure de silicium :

- HEXOLOY : pas de corrosion par le verre et pas d'infiltration du verre dans la structure, les caractéristiques du verre n'apparaissent qu'à l'interface de l'échantillon avec son milieu,
- CRYSTAR : bonne résistance à la corrosion,
- SILIT SKD : l'interface céramique/verre est plus floue, la corrosion de surface semble présente sur cet échantillon bien que la structure interne soit intacte,
- CARBEL AL : bonne résistance à la corrosion.

Le creuset utilisé pour les essais de gazéification de biomasse devra donc être un matériau à base de carbure de silicium.

Nous avons retenu un creuset SiSiC (Siliconized Silicon Carbide) de la société Métaux Céramiques Systèmes Engineering (MCSE) (Franconville, France) dont les caractéristiques sont décrites dans le Tableau III-6 :

Diamètre extérieur (mm)		276
Hauteur (mm)		103
Epaisseur parois (mm)		7
Analyse chimique (%)	Carbure de Silicium (SiC)	86
	Silice (Si)	13-15
	Autre	< 1,0
Densité		3,05
Porosité apparente (%)		< 0,1
Modules de rupture (MPa)	Température ambiante (20°C)	240-260
	1200°C	260-290
Modules d'élasticité (Gpa)	Température ambiante (20°C)	329
	1200°C	301
Expansion thermique (K ⁻¹ .10 ⁻⁶ /°C)	20°C	4,5
Conductivité thermique (W/m.K)	1200°C	45
Température maximum conseillée (°C)		1360-1380
Tableau III-6 : Caractéristiques du creuset SiSiC.		

III - 3 - Le réacteur

III - 3 - 1 - Description

Le principe du réacteur consiste à obtenir un volume réactionnel à haute température dans lequel seront gazéifiés les échantillons de biomasse. L'énergie est apportée par un arc électrique créé entre deux électrodes en graphite dans cette zone confinée avec ou sans réfractaires et au-dessus d'un bain de verre. La biomasse est apportée par le haut du réacteur, traverse le ciel du four à haute température et tombe sur le bain de verre en fusion. Les gaz produits par gazéification sont évacués puis brûlés par ajout d'air par mesure de sécurité avant d'être refroidis et évacués. Des schémas de principes, présentés aux Figure III-7 et Figure III-8, permettent de comprendre la structure du réacteur dans les deux configurations que nous avons utilisées. Une photographie du réacteur est également présentée à la Figure III-9.

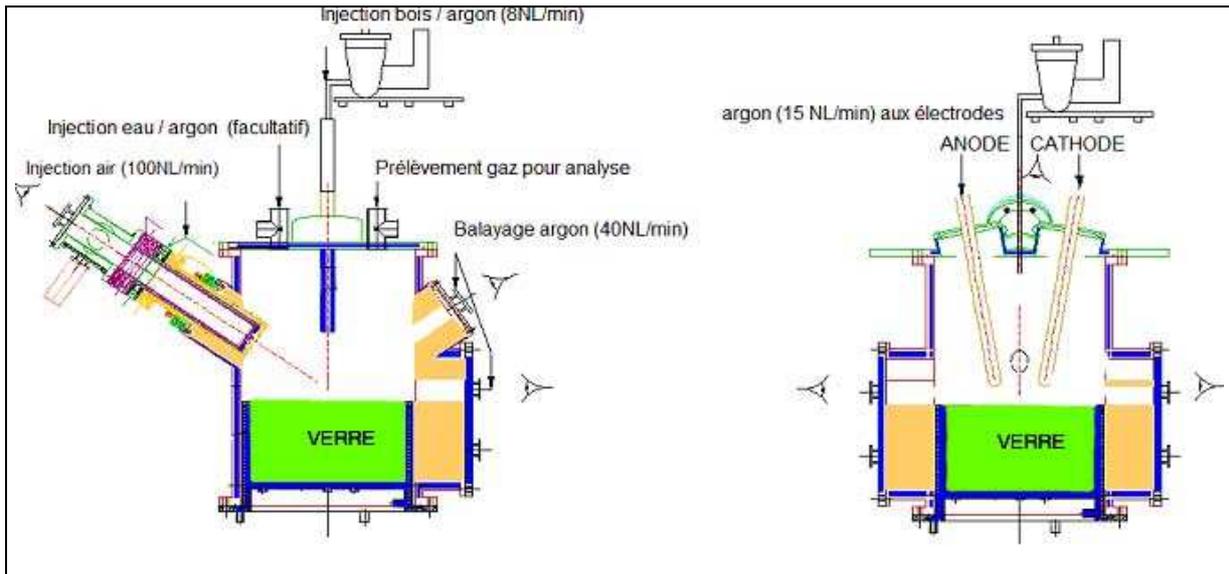


Figure III-7 : Schéma de principe du réacteur de gazéification sans réfractaires.

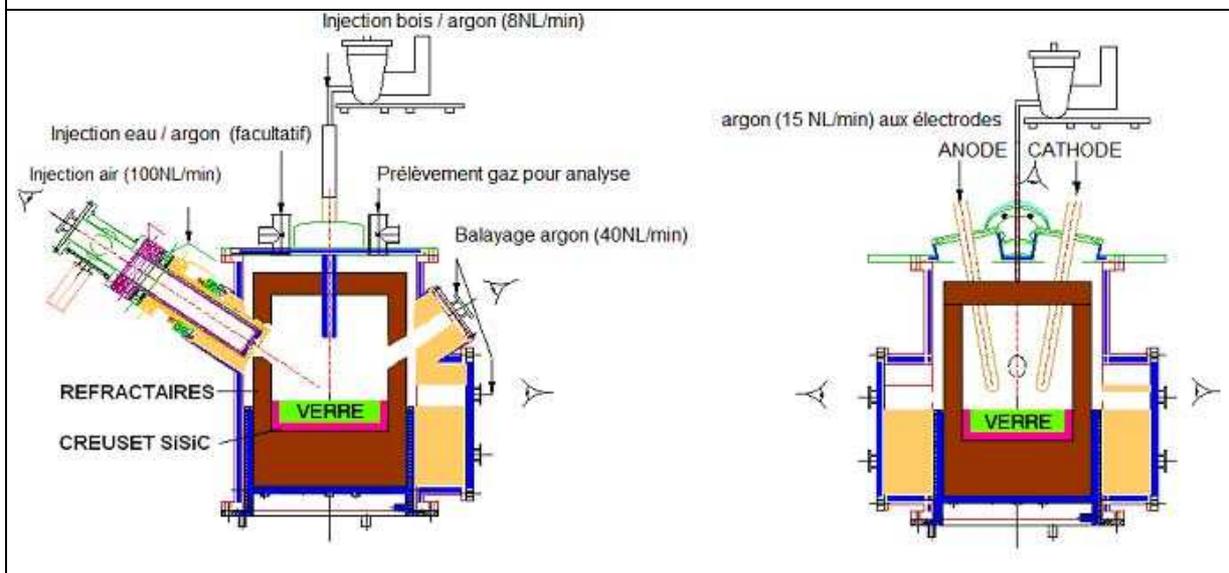


Figure III-8 : Schéma de principe du réacteur de gazéification avec réfractaires.

III - 3 - 1 - 1 - L'enceinte du réacteur

La zone de couplage des deux jets de plasma est confinée dans un réacteur à doubles parois en acier inoxydable (304L) pour un refroidissement de type water-jacket.

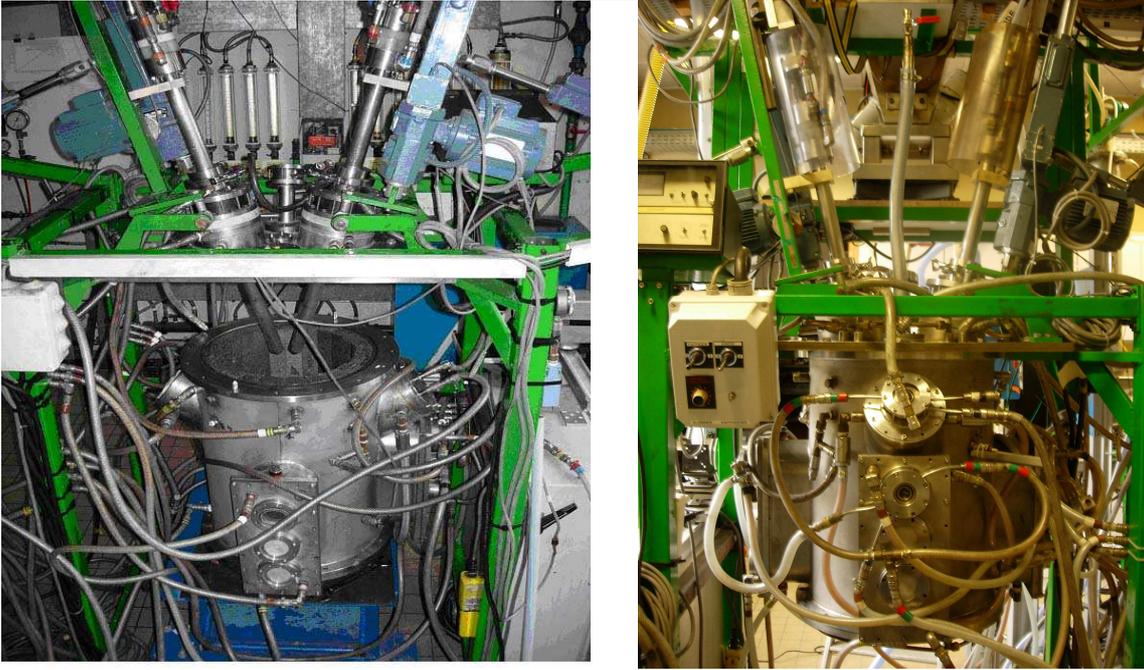


Figure III-9 : Photographies de l'enceinte complète du réacteur avec les circuits de refroidissements, ouverte avec les électrodes visibles (à gauche) et fermée (droite).

III - 3 - 1 - 2 - L'intérieur du réacteur

Deux configurations ont été testées durant ces travaux. La première consistait à mettre un creuset en acier inoxydable, à doubles parois refroidies par circulation d'eau, rempli de verre chauffé par les électrodes pour un fonctionnement type « creuset-froid » (cf. Figure III-10). La seconde comprenait l'ajout d'une couche de réfractaire (cf. III - 2 - 2 -) placée entre les parois refroidies et la zone chaude. Ce matériaux pouvant résister à des températures jusqu'à 1550°C, il nous permettra d'élever la température du ciel du four de façon à réaliser une gazéification complète de la biomasse.

Cette dernière configuration nous oblige à mettre le verre dans un creuset afin qu'il ne soit pas directement en contact avec le réfractaire. Nous avons choisi un creuset en SiSiC (cf. III - 2 - 3 -) dans lequel vient se placer le verre n°2. Le tout est maintenu en place par l'ajout d'une couche de laine minérale résistante à la chaleur et malléable : la Zirlane (cf. XX -) entre les briques de réfractaire et les parois (cf. Figure III-11).



Figure III-10 : Photographie du creuset en acier contenant le verre à fondre.



Figure III-11 : Photographie de l'intérieur du réacteur avec les doubles parois, la Zirrane, le réfractaire, le creuset et le verre.

Dans chacune des deux configurations des thermocouples sont placés à l'intérieur du réacteur pour suivre les températures en continu.

Lorsqu'il n'y a pas de réfractaire ce sont deux thermocouples de type B, adaptés aux hautes températures (de 0 à 1700°C mais avec une bonne précision à partir de 1000°C), qui sont placés, au fond du creuset, à l'intérieur du bain de verre. L'un dépasse de 10 cm depuis le fond du creuset et l'autre de 12 cm (cf. Figure III-12) ; ils nous permettent de suivre le profil de température dans le bain de verre. Un troisième thermocouple B est placé en haut du creuset au niveau du ciel du four, au-dessus du niveau du verre pour suivre la température de l'atmosphère.

Le changement de configuration a entraîné la modification du placement des thermocouples. Nous avons toujours trois thermocouples de types B, mais ici deux sont placés dans le ciel du four, au-dessus du niveau du verre (cf. Figure III-13) et à 180° l'un de l'autre. Cela nous permettra de suivre la température du ciel du four mais également l'homogénéité de celui-ci. Le troisième se trouve dans les réfractaires sous le creuset, à 1 cm sous celui-ci.

A l'extinction de l'arc, la température de la surface du bain de verre est mesurée à l'aide d'un pyromètre IRCON de type MODLINEPLUS R-99C bichromatique dont la plage de mesure va de 1000 à 3000 °C.



Figure III-12 : Deux thermocouples B dans le fond du creuset en acier, qui seront dans le verre.



Figure III-13 : Un des thermocouple B placé dans le ciel du réacteur à travers les réfractaires.

III - 3 - 1 - 3 - Les électrodes en graphite

Chaque électrode est constituée d'un barreau de graphite (Grade R 6340 de SGL Carbon) de 300 mm de longueur pour 24 mm de diamètre, vissé sur un support en cuivre refroidi par circulation d'eau, lui-même entouré sur la plus grande partie de sa longueur d'un manchon en acier inoxydable également refroidi par circulation d'eau. Les mouvements de translation et de rotation de chaque électrode sont assurés par des vérins électriques et sont découplés les uns des autres.

III - 3 - 1 - 4 - L'évacuation des gaz

En sortie du four, les gaz combustibles à haute température sont brûlés par injection d'air (cf. Figure III-14) Ils sont ensuite refroidis dans un échangeur de chaleur type « doigt de gant » et un cyclone, puis acheminés vers un extracteur à l'extérieur du bâtiment comme on peut le voir sur la Figure III-15.

On ajoute un système de filtration des poussières et une tour de lavage, ainsi que des pièces refroidies pour y conduire les gaz (cf. Figure III-16).

La tour de type laveur Venturi, plus que de laver le gaz, permet, pour des raisons de sécurité, de mettre le four, dont l'atmosphère est riche en CO, en légère dépression par rapport à l'atmosphère extérieure.

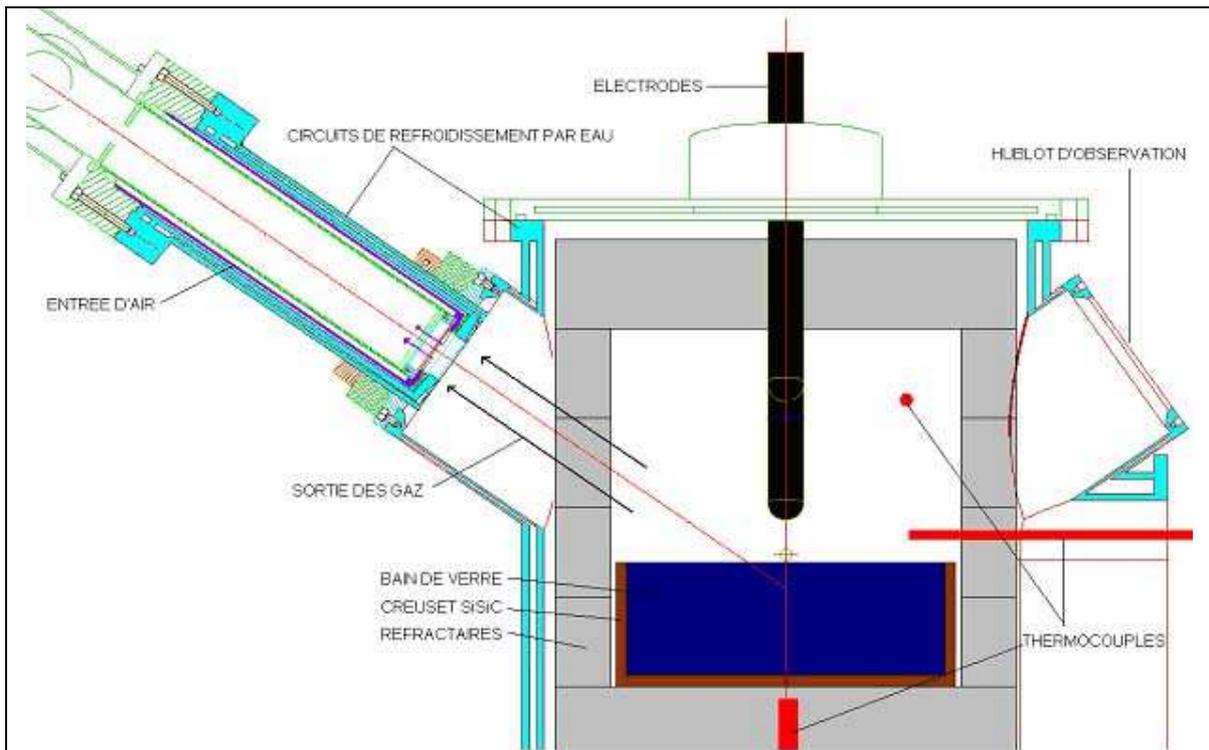


Figure III-14 : Schéma en coupe du réacteur et détail de la sortie des gaz avec entrée d'air pour brûler les gaz de procédé.

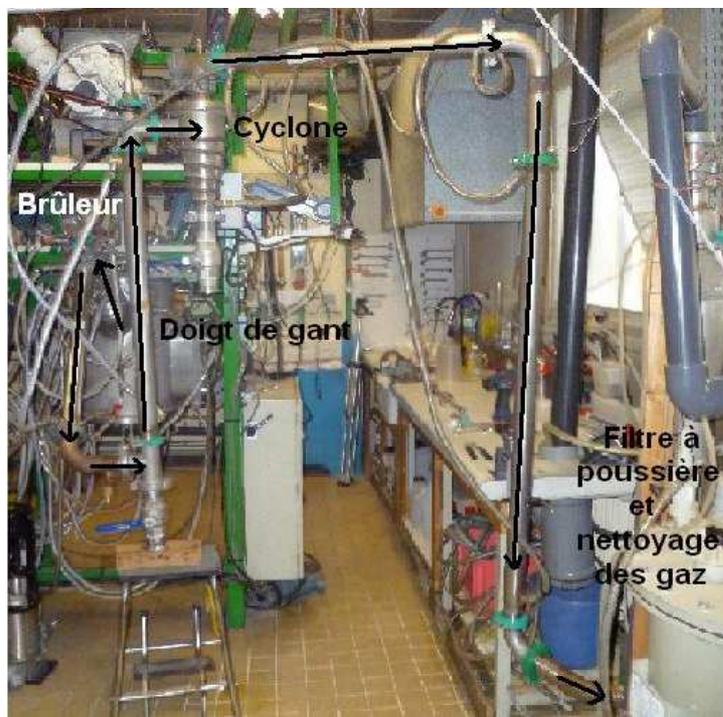


Figure III-15 : Photographie du circuit d'évacuation des gaz.



Figure III-16 : Photographie du circuit de nettoyage des gaz.

III - 3 - 1 - 5 - Le système de refroidissement

L'ensemble du réacteur et des circuits de refroidissement nécessitent 12 circuits d'eau. Le débit de chacun est réglable de façon indépendante grâce à un rotamètre.

La température est suivie en continu lors des essais grâce à des thermocouples de type K, placés en amont et en aval du réacteur sur chaque circuit. La différence de température entre les thermocouples avant et après le circuit nous permet de calculer la puissance dissipée par chacune des pièces refroidies et donc la puissance totale dissipée dans le réacteur.

Etant donnée la précision des thermocouples (de l'ordre de 0,5°C en pratique), il faudra des élévations de températures supérieures à 1°C afin que celles-ci soient significatives lors des calculs. Par conséquent les débits utilisés devront être un compromis entre refroidissement efficace et mesure de température correcte.

III - 3 - 1 - 6 - Les servitudes

Le générateur de courant continu comprend un redresseur, type pont de Graëtz à six thyristors, alimenté par un transformateur, ainsi qu'une self de lissage.

L'intensité maximum disponible est de 400 A, la tension maximum de 300 V.

Les débits de gaz sont mesurés à l'aide de débitmètres massiques.

III - 3 - 1 - 7 - L'acquisition des données

Les signaux analogiques issus des thermocouples, des galvanomètres de lecture de l'intensité et de la tension, du capteur de pression, des capteurs de translation des électrodes et des analyseurs de gaz, sont envoyés à un multiplexeur HP3797, qui dirige les signaux vers un voltmètre numérique, connecté via un bus IEEE-488 à un micro-ordinateur fonctionnant sous le logiciel LABVIEW.

Un programme de gestion de l'essai effectue en permanence le bilan calorimétrique, édite et stocke les paramètres de fonctionnement du réacteur.

Durant chaque essai, en permanence :

- sont filmées la surface du bain et la zone d'arc au moyen d'une caméra vidéo numérique,
- sont mesurés : l'intensité du courant d'arc, la tension d'arc, les débits respectifs des différents gaz, la pression dans le four, les positions des électrodes, les débits d'eau dans les différents circuits de refroidissement et les élévations de température correspondantes, les températures au fond du creuset, sur la surface latérale de

l'enceinte et en sortie du réacteur dans la conduite d'évacuation des gaz, la composition des gaz.

III - 3 - 2 - Alimentation en biomasse

III - 3 - 2 - 1 - Distribution d'éclats de hêtre en continu

Chacun de nos échantillons nécessite un système de distribution particulier.

Les éclats de hêtre doivent être distribués en continu pour assurer une production constante et mesurable de gaz. De plus, le débit de la biomasse doit être contrôlable. Pour cela, les éclats carrés sont stockés dans un distributeur Gericke GDU-100, muni d'un hublot permettant de voir la quantité restante de bois, et hermétiquement fermé (cf. Figure III-17). Ils sont entraînés vers le réacteur par une vis d'Archimède de 555 mm de long pour un diamètre extérieur de 30 mm, renforcée en son centre par une barre métallique (cf. Figure III-18). Cette vis est entraînée par un moteur équipé d'un variateur de vitesse nous permettant de réguler le débit de distribution. Les éclats carrés sont ainsi conduits à la verticale du réacteur (cf. Figure III-19) dans lequel ils tombent à travers une ouverture pratiquée au centre de la voûte. L'ensemble du système de distribution est quasiment étanche et un flux d'argon de 8 NL.min^{-1} aide à la distribution en poussant les échantillons au bout de la vis d'Archimède, et minimise les entrées d'air.

Avant chaque essai nous testons l'étanchéité du réacteur en le mettant en légère surpression d'air par rapport à l'atmosphère : nous avons constaté une fuite au niveau de l'axe du distributeur que nous n'avons pu, malgré nos efforts, éliminer. Les essais étant effectués pour des raisons de sécurité en légère dépression – environ 10 cm de colonne d'eau – il y aura une entrée d'air qu'il est difficile de quantifier.



Figure III-17 : Distributeur pour les éclats carrés.

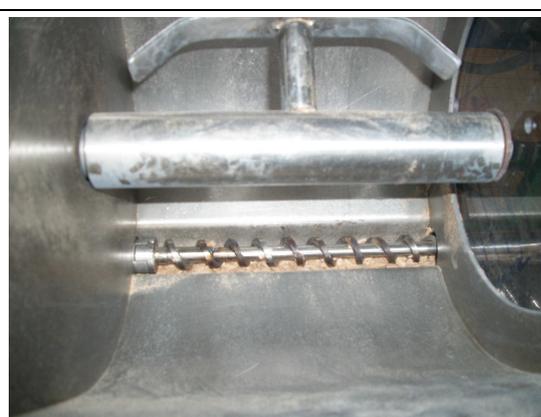


Figure III-18 : Vis d'Archimède.



Figure III-19 : Fin de la vis d'Archimède où les éclats tombent dans le distributeur.



Figure III-20: Dispositif d'insertion des billes de hêtre.

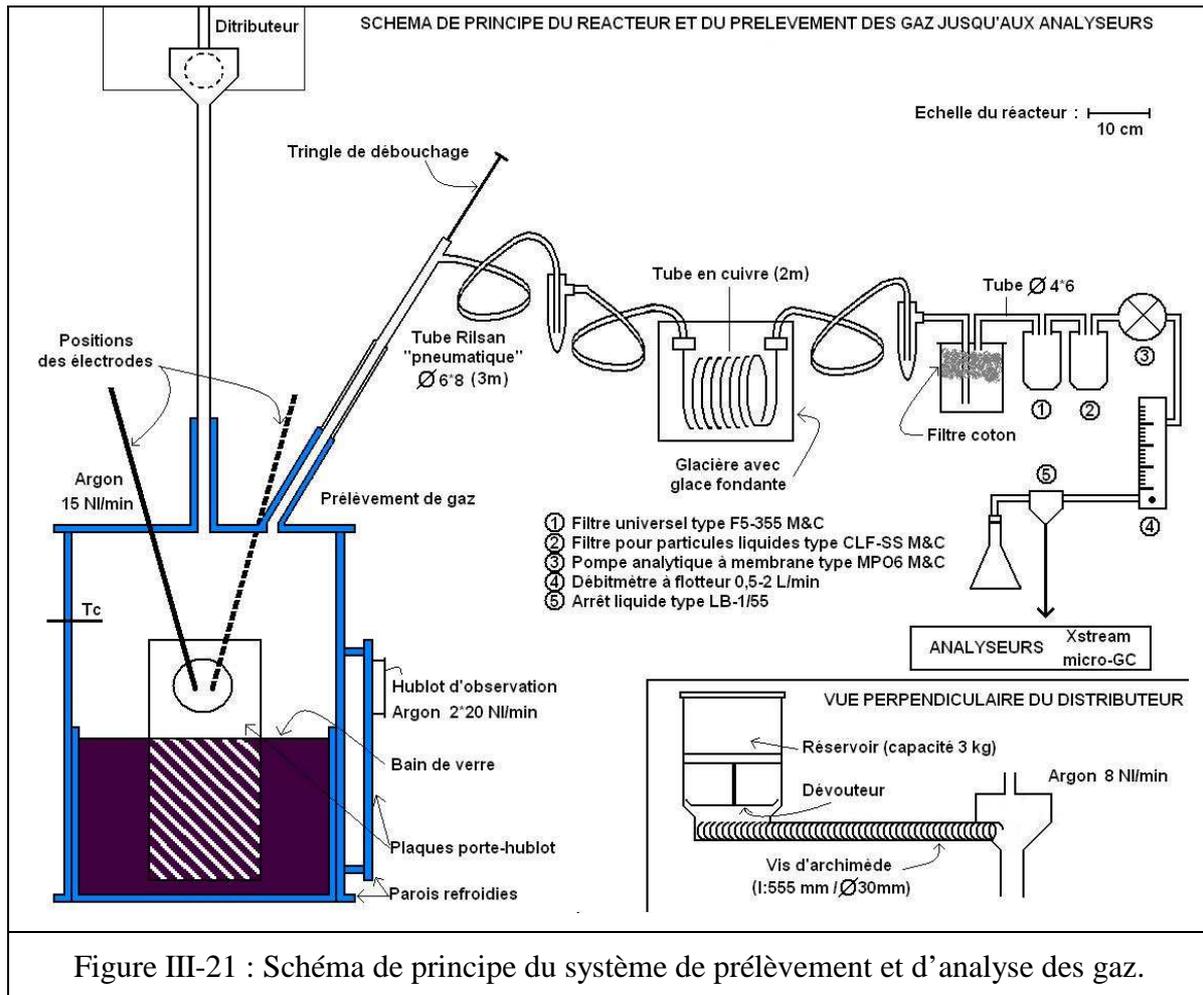
III - 3 - 2 - 2 - Distribution de billes de hêtre individuellement

Pour que les billes arrivent sur le verre en fusion au centre du réacteur un autre système à été installé. Il s'agit d'un tube flexible de diamètre intérieur 20 mm relié au haut du distributeur de façon hermétique avec une vanne. On place une vanne sur ce tuyau, d'un côté la bille à injecter et de l'autre un flux d'argon. Une fois la bille mise en place la vanne côté distributeur est ouverte permettant de pousser la bille tout au long du tuyau pour la mener jusqu'à l'ouverture dans la voûte du réacteur (cf. Figure III-20).

III - 3 - 3 - Prélèvements et échantillonnages

Les gaz sont analysés en continu par un analyseur infrarouge qui contrôle les pourcentages volumiques de CO et CO₂. Le prélèvement se fait au niveau de la voûte du réacteur dans le ciel du four. Ils sont ensuite filtrés de leurs poussières et séchés avant d'être envoyés à l'analyseur dont les résultats sont enregistrés sous Labview (cf. Figure III-21).

Compte tenu de la longueur du circuit de prélèvement (plus que 10 m), du diamètre intérieur de la conduite (seulement 4 mm) et du faible débit de prélèvement (1 L.min⁻¹), il s'écoule environ trois minutes entre une modification de la composition de l'atmosphère du four et sa détection par l'analyseur Xstream.



Durant certains essais un micro-chromatographe en phase gazeuse (μ -GC) a été ajouté au système d'analyse des gaz. Cela nous permet de corriger nos valeurs en CO et CO₂ et d'ajouter les valeurs de H₂, CH₄, H₂O, et en molécules types C₂ et C₃. Le dispositif de prélèvement est le même que celui de l'analyseur infrarouge, il se place en série après celui-ci.

Afin de réaliser des bilans matières complets nous réalisons plusieurs autres prélèvements :

- Pendant les essais, des sondes SPA (Solid Phase Adsorption) ont été utilisées en prise directe avec le ciel du four. Les gaz chauds sont piégés à l'intérieur de la sonde et cela les refroidit instantanément car le volume prélevé est faible (quelques millilitres), évitant ainsi la condensation des molécules et la formation de goudrons. Des analyses sont faites ultérieurement nous permettant de quantifier de faibles taux de goudrons, C₂ ou C₃.
- A l'ouverture du four, l'intérieur du réacteur a conservé les résidus de bois de gazéification s'il y en a. Nous pouvons donc les prélever et les peser. Dans les bilans

cette masse sera comptabilisée comme étant composée de 80 % de carbone et 20 % d'oxygène ([Claudet, 1845](#)).

- Les poussières et les suies sont elles aussi récupérées sur l'intérieur des tuyaux et sur les filtres à poussières des circuits d'évacuation et de prélèvement à des fins d'analyses.
- Des échantillons de verre ont aussi été prélevés après certains essais pour vérifier l'évolution de la composition liée à l'évaporation des composants du verre et à l'incorporation des cendres.

III - 3 - 4 - Analyses des gaz

III - 3 - 4 - 1 - Infrarouge

L'analyseur utilisé est un analyseur Infrarouge Emerson de type Xstream. Le principe d'analyse est la photométrie par infrarouge qui permet de réaliser des analyses « multi-composants ». Il s'agit de comparer le flux entrant et le flux sortant des infrarouges dans une cellule où passe le gaz. L'absorption de chaque molécule se faisant à différentes longueurs d'ondes, les analyses peuvent à la fois être quantitatives et qualitatives.

La composition du gaz pour ces deux composants est alors donnée en pourcentages volumiques en fonction de la quantité d'infrarouge absorbée dans les bandes passantes. Les mesures sont effectuées en continu tout au long de l'essai et sont enregistrées sur Labview pour nous permettre de conserver la courbe et les valeurs des taux de CO et CO₂.

III - 3 - 4 - 2 - Micro-chromatographe en phase gazeuse

L'analyseur utilisé nous est fourni par le laboratoire du CEA DEN/GRE/DTN/SE2T/LTE. Il s'agit d'un micro-chromatographe en phase gazeuse HP 400, avec 4 colonnes d'analyses dont les caractéristiques sont données au Tableau III-7, que nous avons branché en série sur notre ligne de mesure.

Voie	Colonne	Gaz porteur	Gaz analysés	Détecteur
A	Molsieve 5A 10m	Argon	H ₂ , O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	TCD
B	Molsieve 5A 10m	Hélium	Ar+O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	TCD
C	Poraplot U 8m	Hélium	CO ₂ , C ₂ H ₆ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₂ , H ₂ S, COS, C ₃ H ₈ , N ₂ , CH ₄	TCD
D	Stabilwax 10m	Hélium	Benzène, Toluène, p-Xylène, m-Xylène, o-Xylène	TCD

Tableau III-7 : Caractéristiques des colonnes d'analyse du micro-GC.

Les gaz sont prélevés en continu, stockés puis injectés régulièrement (toutes les 2 ou 3 minutes) dans les colonnes du chromatographe qui va retenir différemment les composés poussés par une phase mobile inerte. Les éléments de notre mélange gazeux arriveront donc aux détecteurs avec différents délais, appelés « temps de rétention ». La comparaison entre les temps de rétention expérimentaux et des étalons nous permet d'identifier les molécules. De plus, en fonction de la surface des pics de rétention, l'analyse sera aussi quantitative.

Cela nous permet d'analyser CO et CO₂, confirmant ainsi les résultats obtenus en infrarouge, mais aussi l'hydrogène, le méthane, le benzène, le toluène, etc.

III - 3 - 5 - Protocoles

III - 3 - 5 - 1 - Les essais en continu

Pour réaliser les essais de gazéification des éclats carrés de hêtre en continu nous devons fixer plusieurs paramètres à l'avance :

Les débits d'eau : Ceux-ci ont été adaptés afin de trouver le bon compromis entre un refroidissement efficace et une élévation de température, dans les circuits de refroidissement, suffisamment importante pour être mesurée par les thermocouples avec une précision acceptable.

Les débits d'argon : Ce gaz nous sert à balayer les hublots d'observation pour les garder libre de poussières ou de résidus. Il est également injecté au niveau de la distribution de biomasse pour éviter le bouchage de la canne d'injection. Et au niveau des électrodes afin de les protéger de l'atmosphère réductrice. Il faut cependant que les débits ne soient pas trop importants afin de ne pas trop refroidir la zone de réaction et de ne pas diluer les gaz d'intérêt.

Les débits d'air : En sortie du réacteur, le système d'évacuation des gaz comprend une injection d'air pour brûler les gaz chauds et combustibles avant que ceux-ci ne soient évacués. En fonction du débit de biomasse et de la production gazeuse, le débit devra être ajusté pour pouvoir brûler l'ensemble du gaz combustible.

Le débit de biomasse : Il doit être suffisamment important pour que la production de gaz soit mesurable et significative et il doit être constant. Cependant, au vue de la taille de notre installation nous ne pouvons pas augmenter le débit au-delà de 2 kg.h^{-1} . En outre des gaz polyatomiques CO et H₂ créés en grande quantité modifient les propriétés électriques du milieu et augmentent la résistivité électrique, donc la tension augmente et peut dépasser 400 V provoquant la mise en sécurité de l'installation. Par ailleurs des bouchages se créent au niveau de la vis d'Archimède du distributeur si le débit de biomasse est trop important.

L'humidité de la biomasse : Afin que la réaction globale de gazéification se déroule complètement il faut être dans les conditions stœchiométriques de teneur en eau, soit pour $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4 + 2 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 6 \text{ CO} + 6,5 \text{ H}_2$, un pourcentage massique de 20 % d'eau.

Nous pouvons augmenter cette quantité pour être sûrs que la vapeur d'eau formée pendant le séchage sera suffisante à la réaction. Mais nous ne pouvons pas dépasser 45 % sans que l'excès de vapeur d'eau ne vienne modifier les conditions électriques du milieu et créer des coupures.

Une fois ces paramètres fixés l'essai débute par un chauffage du réacteur. Il faut environ une heure avec une intensité de 250 A pour que le bain de verre soit fondu en surface. L'intensité peut être réglée durant cette phase afin de fixer la température du four à une valeur voulue. De même cette température peut être régulée en rapprochant ou en éloignant les électrodes du bain de verre et entre elles. En diminuant le chemin parcouru par l'arc on permet une diminution de la tension et un rayonnement moins important évitant ainsi une élévation trop forte de la température.

Quand le verre est en fusion et que la température désirée dans le ciel du four est atteinte, l'essai de gazéification peut débuter. On introduit la biomasse avec un débit choisi grâce au variateur de vitesse du distributeur et on régule intensité du courant et hauteur des électrodes pour garder la température la plus stable possible durant l'injection. En fonction du débit choisi l'injection dure entre 45 minutes et 1 h 30.

Lorsque le distributeur ne contient plus suffisamment de biomasse pour assurer l'alimentation du réacteur avec un débit constant, on stoppe l'injection.

Le réacteur est maintenu en fonctionnement jusqu'à ce que les valeurs de bases des détecteurs de gaz soient retrouvées pour être sûr d'enregistrer la totalité du phénomène. L'arc électrique est ensuite coupé et le réacteur laissé sous circuit de refroidissement pendant au minimum 12 h avant ouverture.

Les différents prélèvements d'eau sont effectués dans le cyclone, le doigt de gant et avant le filtre à poussière et la quantité d'eau mesurée.

Le système d'évacuation des gaz est démonté pour être nettoyé, ce qui nous permet de constater la présence de dépôts. Ceux-ci ne peuvent pas être entièrement prélevés du fait de leur localisation cependant ils représentent une quantité de matière négligeable de 2 à 3 g dans le bilan matière.

Lorsque le four est ouvert, les résidus présents sur le bain de verre sont tous récoltés et pesés. Des prélèvements à la surface du verre durci peuvent être effectués.

Enfin, les filtres à poussières du circuit de prélèvement des gaz sont prélevés pour analyses ultérieures.

III - 4 - Microscope électronique à balayage environnemental (MEB Env)

Afin de compléter notre étude et de comprendre les mécanismes de la gazéification haute température nous choisissons une approche différente pour l'observation des particules. Le réacteur de gazéification ne nous permet qu'une observation macroscopique de la réaction. Or, il nous semble intéressant de regarder l'évolution microscopique des particules, en particulier pour observer des paramètres comme la porosité de la matière ou la composition du résidu restant grâce à la diffraction aux rayons-X.

III - 4 - 1 - Description

Le microscope électronique à balayage environnemental (FEI QUANTA 200 ESEM FEG) permet de caractériser les matériaux solides par les méthodes classiques. Sa configuration a été définie de manière à ce qu'il soit également utilisable comme un réacteur chimique. Les accessoires associés sont une chambre en température (25-1500°C), une platine à effet Peltier (contrôle T et P_{H_2O} dans la gamme de température de -10°C à la température ambiante), une platine STEM et une platine Wet-STEM. L'analyseur EDX associé (BRUKER XFlash® 4010 SDD) permettra la réalisation de microanalyse qualitative et quantitative.

III - 4 - 2 - La charge

Il s'agit d'éclats carrés de hêtre qui sont découpés afin de présenter une épaisseur inférieure au millimètre. Ceci permettra un bon transfert de chaleur entre la surface chauffante et la surface visible de l'échantillon. La découpe se réalise au cutter pour obtenir une surface nette, les cellules et les fibres devant rester visibles pour l'observation. On réalise des coupes en fonction des fibres du bois, parallèlement et perpendiculairement pour observer une éventuelle réaction préférentielle.

III - 4 - 3 - L'atmosphère

Les essais se font sous atmosphère de vapeur d'eau pour s'approcher au mieux des conditions régnant dans notre réacteur avec une biomasse à 20 % d'humidité et conserver ainsi un caractère réducteur à l'atmosphère durant le traitement thermique.

III - 4 - 4 - Protocole

Une fois l'échantillon placé sur le support adapté aux hautes températures l'appareil est fermé et mis en pression. La montée en température est contrôlée par le logiciel d'exploitation du MEB Env. On décide d'une montée en température de 30°C par minute, jusqu'à 300°C car nous n'attendons pas de réaction dans ces gammes de températures. Au-delà on passe à un gradient de 20°C par minute.

Cette montée en température peut être stoppée à tout moment par réglage pour réaliser un palier si les observations montrent des phénomènes trop rapides. Cependant un palier est obligatoire à 500°C pour la mise en place d'un bouclier thermique venant protéger des hautes températures le système d'observation.

Durant toute la durée du traitement thermique, des clichés sont réalisés à différents grossissements. Ces photos nous permettront par la suite de réaliser des mesures sur les structures observées pour en quantifier les changements en fonction de la température. Les mesures sont faites à l'aide du logiciel PhotoFiltre ([Da Cruz, 2011](#)) et de l'outil de mesure de ce logiciel (cf. Figure III-22).

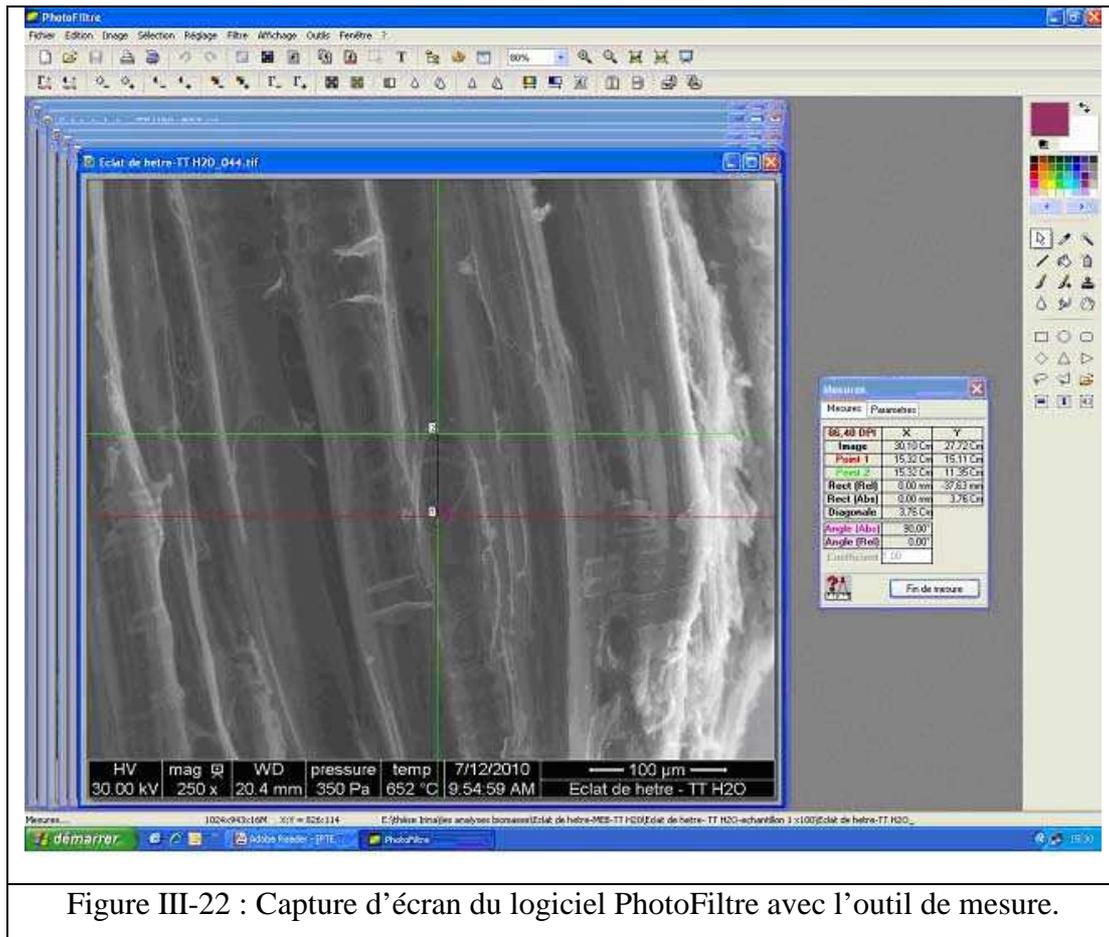


Figure III-22 : Capture d'écran du logiciel PhotoFiltre avec l'outil de mesure.

A la fin du traitement thermique le dispositif est refroidi et l'échantillon peut être analysé par spectroscopie aux rayons-X. Il est possible de réaliser des spectres sur une partie précise de l'échantillon ou bien faire une cartographie détaillée sur une zone choisie en fonction des éléments chimiques voulus.

III - 5 - Analyse thermo-gravimétrique

Une autre approche possible afin de comprendre l'enchaînement des évènements lors de la gazéification est la thermogravimétrie. En effet cela nous permet, lors d'un traitement thermique, de suivre au travers des changements de masse de la biomasse, les temps caractéristiques de la réaction de gazéification dans des conditions précises : sous flux d'azote avec un pourcentage d'eau plus ou moins important, à pression atmosphérique, à des températures de 1400-1500°C et sur bain de verre.

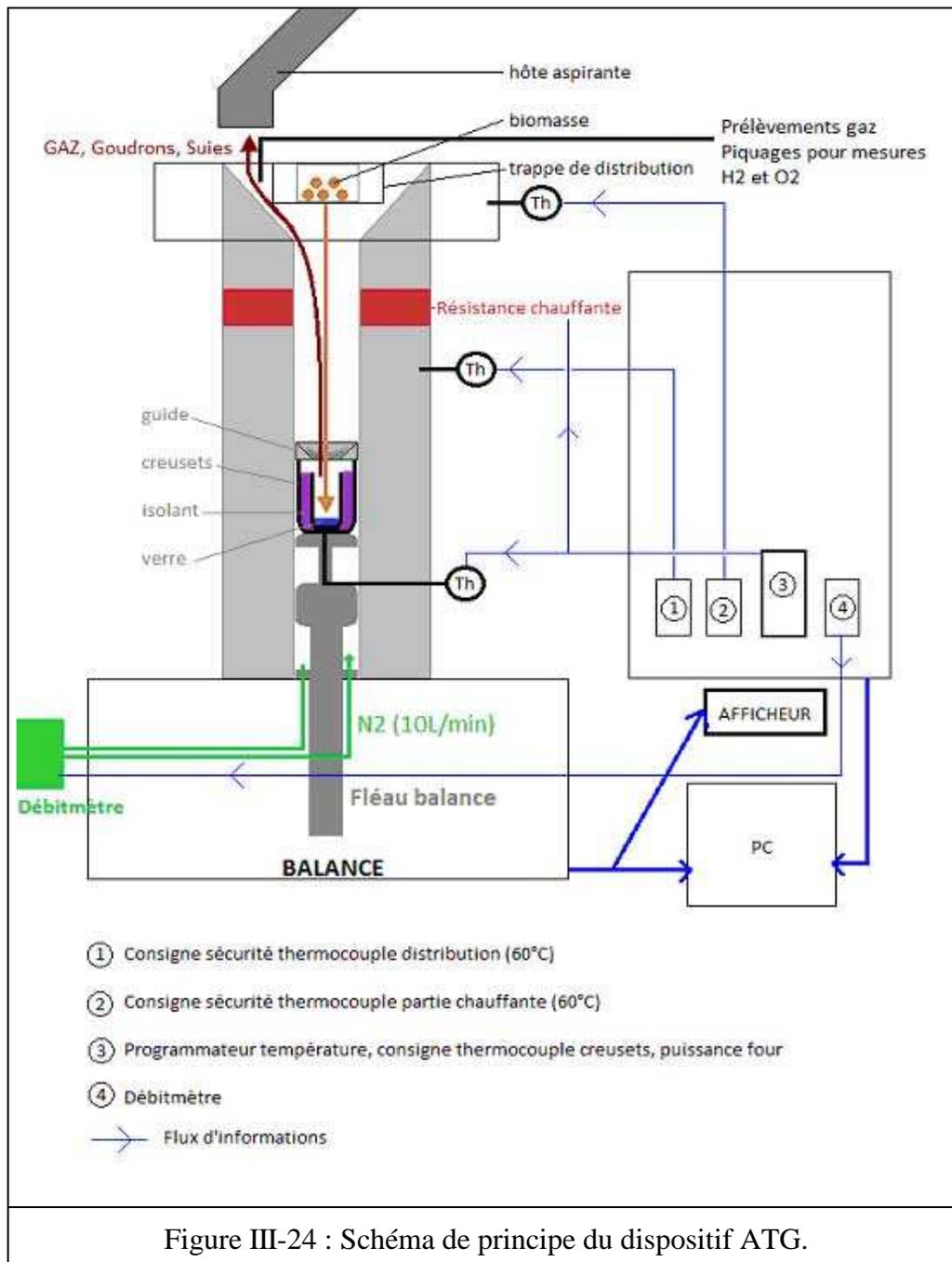
III - 5 - 1 - Description



Figure III-23: Vue d'ensemble du dispositif ATG.

La thermobalance du laboratoire RAPSODEE de l'école des Mines d'Albi a été conçue pour atteindre de hautes températures, jusqu'à 1500°C en consigne. De plus elle présente l'avantage de pouvoir prendre en charge une grande quantité d'échantillon, jusqu'à 15 kg ou 1 L pour les creusets utilisés. Cela nous permet de nous rapprocher des conditions d'études mises en place dans notre réacteur, où la biomasse se présente sous forme de particules (billes ou éclats de hêtre) pouvant aller jusqu'à 18 mm de diamètre et avec un débit de 1 kg.h⁻¹. Une couche de verre sera également mise au fond du creuset de la thermobalance pour correspondre parfaitement au protocole dans le réacteur à arc électrique (cf. Figure III-23 et

Figure III-24).



III - 5 - 2 - La montée en température

Le programme de chauffe retenu pour nos essais est le suivant :

- Premier segment : « Atteindre 500°C en 40 minutes ».
- Deuxième segment : « Maintenir 500°C pendant 15 minutes ».
- Troisième segment : « Atteindre 1000°C en 33 minutes ».
- Quatrième segment : « Maintenir 1000°C pendant 10 minutes ».
- Cinquième segment : « Atteindre 1500°C en 1h40 ».

- Sixième segment : « Refroidissement : atteindre 20°C en 4h ».

Les paliers sont obligatoires afin que la température réelle du four « rattrape » la température de consigne car les rampes de chauffe choisies sont maximales et théoriques, la température réelle étant plus lente à augmenter.

Une fois que le four a atteint 1500°C de consigne, soit 1375°C mesuré sous le creuset, la touche « HOLD » de l’afficheur permet de mettre en pause le programme de chauffe afin de maintenir la température désirée le temps nécessaire aux essais. Une fois l’injection de la biomasse effectuée on peut remettre le programme en route, jusqu’à refroidissement de l’appareil.

Ce refroidissement se fait sous air, ainsi on peut augmenter le débit de gaz pour un refroidissement plus efficace sans épuiser les réserves d’azote.

III - 5 - 3 - Le creuset et le verre

Le creuset est positionné au dessus du fléau de la balance. Pour les besoins de ces essais, on place un creuset de 9 cm de haut et 6 cm de diamètre extérieur dont les parois sont épaisses de 2 mm, à l’intérieur d’un creuset plus grand (13 cm de hauteur, 10,2 cm de diamètre avec des parois de 3 mm), l’espace entre les deux creusets est comblé par un isolant en laine de céramique. Au fond du petit creuset se trouve une couche de verre, déjà fondu lors d’un essai précédent, qui sert ici à reproduire les conditions de réaction de la biomasse dans le four à plasma. Les deux creusets utilisés sont en alumine.

Le verre utilisé est un mélange de FNOC57 et de FN1C101 identique à celui utilisé dans un premier temps dans le réacteur à plasma. La quantité est faible, le but étant de créer un lit de verre d’environ 1 cm d’épaisseur capable de fondre correctement dans les conditions d’analyses de la thermobalance et d’accueillir la biomasse comme dans notre procédé de gazéification pour lui restituer l’énergie par contact et/ou rayonnement pour une gazéification efficace.

III - 5 - 4 - La charge

La biomasse est constituée de billes de hêtre non traité de 18 mm de diamètre, dont la masse moyenne est de 2,23 g par bille avec une masse volumique moyenne de 722,6 kg.m⁻³ et un taux d’humidité au moment de l’essai proche de 8 % massique. Elle est placée en début de protocole dans un rack de distribution situé au dessus du four. Celui-ci, commandé à volonté nous permettra de faire tomber les échantillons au moment voulu.

Les masses utilisées sont de 30 et 60 g, la contenance volumique du creuset ne nous permettant pas de monter au-delà.

III - 5 - 5 - Prélèvements et analyses

L'évacuation des gaz se fait par le haut du four, vers une hotte aspirante. Des prélèvements de gaz sont effectués manuellement grâce à des sacs de prélèvement. Les sacs de récupération sont des sacs TEDLAR, d'une capacité de 8 L. Ils sont placés en aval d'une pompe qui permet d'aspirer une partie des gaz en sortie du four. Les gaz ainsi collectés sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse.

Comme les débits en sortie du four et celui prélevé par la pompe sont inconnus, cette mesure ne peut être que qualitative.

De plus afin d'éviter l'encrassement de la pompe, on ajoute un filtre au dispositif de prélèvement, cela permettra d'arrêter l'eau, les suies et goudrons.

III - 5 - 6 - Protocole



Figure III-25 : Creusets et guide une fois mis en place sur le fléau de la balance et prêts à être montés à l'intérieur du four.

Les creusets vides sont ensuite placés sur le fléau de la balance. On place un guide par dessus les creusets pour diriger la chute des billes de hêtre vers le fond, sur le verre. Ce guide a un diamètre intérieur égal à celui du plus petit creuset (6 cm) et un diamètre extérieur proche du diamètre du four (13 cm) (cf. Figure III-25) avec une forme de couronne et conique à l'intérieur pour diriger les échantillons. Pour minimiser les phénomènes de frottements entre le four et le guide, qui viendraient perturber les mesures, on place le guide selon des repères préétablis. Une fois ces éléments en place, on remonte la balance au maximum pour positionner le fléau dans la cheminée du four.

On choisit l'injection de N₂ comme gaz vecteur. Au démarrage de l'essai on peut augmenter le débit au maximum (20 NL.min⁻¹) pendant quelques minutes afin d'inerté le four, ensuite, à débit moyen, l'inertage dure au minimum 30 minutes. Pour les essais nous choisissons un débit de 10 NL.min⁻¹.

La tare de la balance peut être effectuée à n'importe quel moment du protocole une fois les creusets en place.

La programmation pour le temps de chauffe du four se fait sur l'afficheur le plus grand du panneau. Il permet de choisir les températures de consignes à atteindre avec un temps limite ou une rampe de température imposée. Pendant le programme de chauffe, cet afficheur permet de contrôler la température de consigne à atteindre, la température réelle détectée par le thermocouple à l'intérieur du four, sous les creusets, et la puissance délivrée par le four.

Toutes les données issues des afficheurs sont enregistrées en continu grâce au logiciel d'exploitation de la thermobalance. Les valeurs sont visualisables directement sur l'écran de l'ordinateur, avec une mise à jour toutes les cinq minutes (cf. Figure III-26). Elles sont exportables sous fichiers aux formats texte ou Excel.

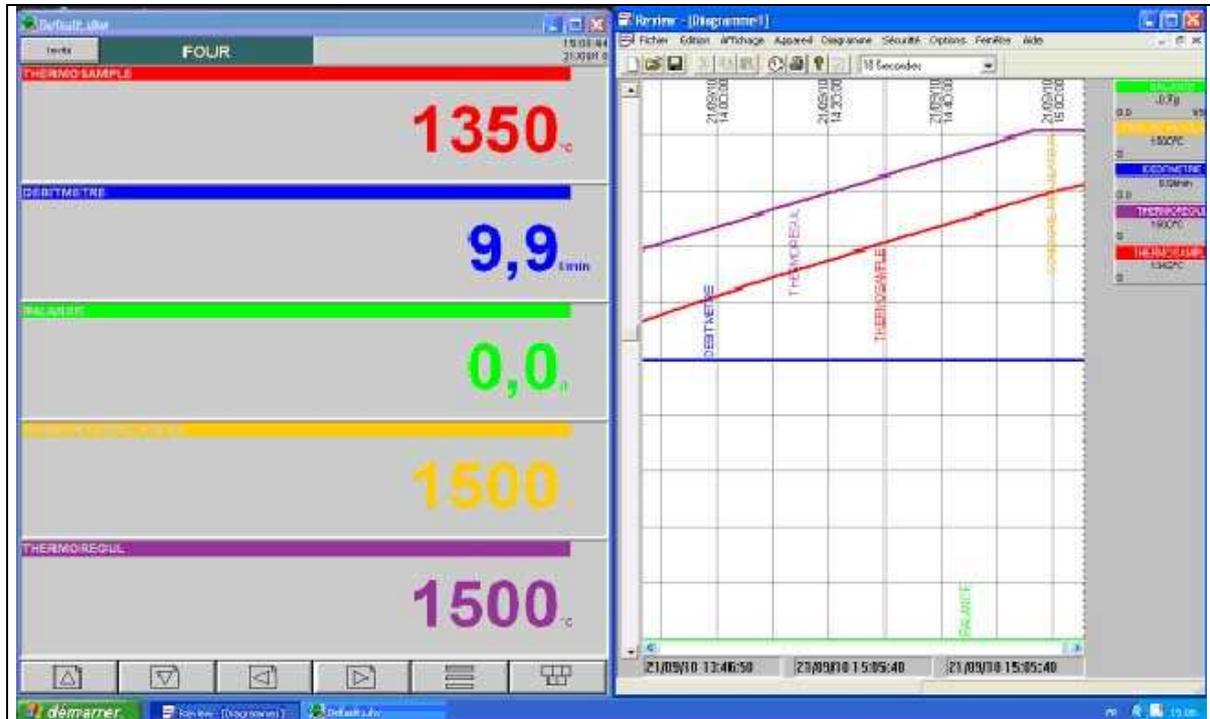


Figure III-26 : Capture d'écran du logiciel d'exploitation de la thermobalance.

III - 6 - Les logiciels utilisés

III - 6 - 1 - Le logiciel Flux-Expert

Ce logiciel Flux-Expert est un solveur d'équations. Il permet de calculer l'évolution de la température en tout point d'un matériau solide soumis à un flux thermique à partir de la connaissance de sa conductivité thermique et de sa capacité calorifique en fonction de la température. La bibliothèque thermique d'équations qui lui est associée est destinée à tous les phénomènes de chauffage par conduction, convection et rayonnement avec ou sans prise en compte d'un changement de phase.

Le logiciel ne considère que les échanges s'effectuant entre surfaces séparées par un milieu transparent, et non les transferts de chaleur d'un point d'un milieu semi-transparent à l'autre.

La liste des équations de thermiques disponibles dans Flux-Expert est la suivante :

RAY_2D	Thermique 2D, avec rayonnement multiréflexions
RAY_AXI	Thermique AXI, avec rayonnement multiréflexions
RAYHV2_2D	Thermique AXI, avec multiréflexion, convection et changement de phase
RAYV2_2D	Thermique 2D, avec multiréflexion et convection
RAYV2-AX	Thermique AXI, avec multiréflexion et convection
THCONV_2D1	Thermique 2D, conduction + convection
THCONV_AX1	Thermique AXI, conduction + convection
THCONV_3D1	Thermique 3D, conduction + convection
THERM_2D1	Thermique 2D, conduction
THERM_AX1	Thermique AXI, conduction
THERM_3D1	Thermique 3D, conduction
ITHER_2D	Thermique 2D en conduction avec éléments interfaciaux
ITHER_AX	Thermique 2D en conduction avec éléments interfaciaux
Tableau III-8 : Listes des équations de thermiques disponibles dans Flux-Expert.	

En revanche cette bibliothèque ne nous permet pas de prendre en compte les cinétiques chimiques des réactions de transformation. Par conséquent, dans notre modèle, l'évolution de la biomasse au cours de son traitement thermique sera représentée par une

succession de changements des paramètres physiques qui lui sont associés : conductivité thermique et capacité thermique massique.

III - 6 - 2 - Le logiciel ProsimPlus

Ce logiciel est utilisé pour effectuer l'analyse technico-économique du procédé. Il permet une simulation complète depuis la récolte de la biomasse jusqu'à l'obtention d'un carburant liquide afin d'évaluer la rentabilité d'une chaîne de production. Chaque étape du procédé peut être traité de façon unitaire, comme une « brique indépendante » avec ses entrées, ses sorties, ses rendements, ses besoins électriques, etc. Cette méthode permet d'identifier les points forts et faibles d'un procédé en même temps que son évaluation globale.

III - 6 - 2 - 1 - Un logiciel de simulation

De manière générale, les objectifs d'un logiciel de simulation de procédés tel que ProsimPlus sont les suivants :

- Résoudre les équations de bilans matière et énergie pour l'ensemble des opérations unitaires du procédé. L'apport majeur d'un logiciel de simulation de procédés est de calculer les bilans énergétiques d'enchaînement de procédés comportant un grand nombre d'équipements, voire des recyclages, ce qui n'est pas réalisable avec d'autres outils de calculs (Excel ou langages de programmation).
- Calculer les caractéristiques (débit, composition, température, pression, propriétés physiques) des flux de matière en tout point de l'installation.
- Optimiser les conditions de fonctionnement du procédé par rapport à divers critères relatifs aux bilans de masse et d'énergie, définis par l'utilisateur.
- Dans certains cas, effectuer un pré-dimensionnement des équipements (colonnes de distillation, échangeurs) et fournir les éléments nécessaires au calcul complet de l'ensemble des appareils.

III - 6 - 2 - 2 - Généralités sur ProsimPlus

ProsimPlus est un logiciel de simulation en régime permanent et continu d'un procédé chimique dans lequel diverses opérations physiques ou chimiques peuvent être assemblées (communément appelées opérations unitaires ou équipements).

Pour chacun des équipements, l'utilisation de modèles phénoménologiques plus ou moins complexes permet d'envisager une approche progressive de l'unité à simuler. De plus,

la disponibilité d'une large gamme de modèles thermodynamiques, décrivant les équilibres liquide-vapeur de mélanges multi-constituants, permet de traiter des systèmes de plus en plus complexes.

Il est très important de signaler que les modèles thermodynamiques se limitent aux calculs des équilibres entre phases et ne calculent pas les réactions chimiques, même si compositions, débits, température et pression sont connus. Il est donc nécessaire, pour chacun des réacteurs, de préciser quelles réactions vont avoir lieu, et avec quel taux d'avancement.

D'une manière générale, la simulation d'une réaction nécessite deux étapes de la part de l'utilisateur pour pouvoir calculer les bilans énergétiques des opérations unitaires :

- Ecriture du bilan matière.
- Ecriture de la réaction avec les coefficients stœchiométriques appropriés.

III - 7 - Prévisions thermodynamiques

III - 7 - 1 - Définition du système

On s'attache ici à déterminer l'énergie nécessaire aux réactions de gazéification dans un procédé allothermique haute température. On supposera que :

- le système est à tout instant en équilibre thermodynamique complet, c'est-à-dire qu'on ne tiendra pas compte ici de la cinétique des réactions,
- le mélange de gaz est assimilable à un mélange de gaz parfaits,
- le système évolue à pression constante en chaque point et à chaque instant.

Les données thermodynamiques sont prises dans les tables dites de Janaf ([Chase, 1998](#))

Les conditions thermodynamiques de référence sont les conditions standards : $P_0 = 0,1 \text{ MPa}$, $T_0 = 298,15 \text{ K}$. Par convention, les enthalpies de formation dans les conditions de références - ΔH_{fi}^0 - sont nulles pour les espèces i qui existent naturellement dans cet état de référence : par exemple $\Delta H_{f \text{ C}(s)}^0 = 0$, $\Delta H_{f \text{ H}_2}^0 = 0$, etc.

Les espèces formées dans les conditions de référence par une réaction exothermique (perte d'énergie par le système) ont une enthalpie de formation, dans les conditions de référence, négative, par exemple :

$$\Delta H_{f \text{ CO}_2}^0 = -393,52 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f \text{ CO}}^0 = -110,53 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{f \text{ H}_2\text{O}(\text{liq})}^0 = -285,83 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}(\text{vap})}^0 = -241,826 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Une réaction exothermique se traduira par un ΔH (2nd membre - 1^{er} membre) inférieur à zéro alors qu'une réaction endothermique, comme la réaction de gazéification de la biomasse, se traduira par un ΔH positif.

La pseudo-formule que l'on peut attribuer à la charge utilisée (du hêtre) à savoir $\text{C}_6\text{H}_{8,56}\text{O}_{4,05}$ (cf. III - 1 -), est peu différente de la pseudo-formule molaire $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_4$ usuellement attribuée à la biomasse. On préfère ici utiliser la pseudo-formule usuelle pour être en mesure de pouvoir comparer les résultats du modèle avec ceux déjà publiés.

On partira d'une biomasse dont l'humidité est d'environ 20 % : ainsi dans une telle biomasse on a deux moles de $\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$ pour une mole de biomasse anhydre. En effet :

$$M_{\text{bio}} = 6*12 + 9*1 + 4*16 = 145 \text{ g.mol}^{-1} \text{ de biomasse}$$

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 18 \text{ g.mol}^{-1} \text{ d}'\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Et donc : } M_{\text{H}_2\text{O}}/M_{\text{totale}} = 18*2 / (18*2 + 145) = 36/181 = 0,19889 \approx 20 \%$$

Ainsi 1kg de biomasse dont l'humidité est de 20 % contient :

$$1000 / (181*145) = 801,1 \text{ g de biomasse anhydre, soit } 5,52 \text{ moles et,}$$

$$1000 / (181*36) = 198,9 \text{ g d'eau liquide, soit } 11,05 \text{ moles.}$$

$$\text{Soit pour la biomasse : } 5,52*6 = 33,15 \text{ atomes de C}$$

$$5,52*9 = 49,68 \text{ atomes de H}$$

$$5,52*4 = 22,08 \text{ atomes de O}$$

$$\text{Et pour l'eau : } 11,05*2 = 22,10 \text{ atomes de H}$$

$$11,05*1 = 11,05 \text{ atomes de O}$$

Donc au total :

$$33,15 \text{ atomes de C,}$$

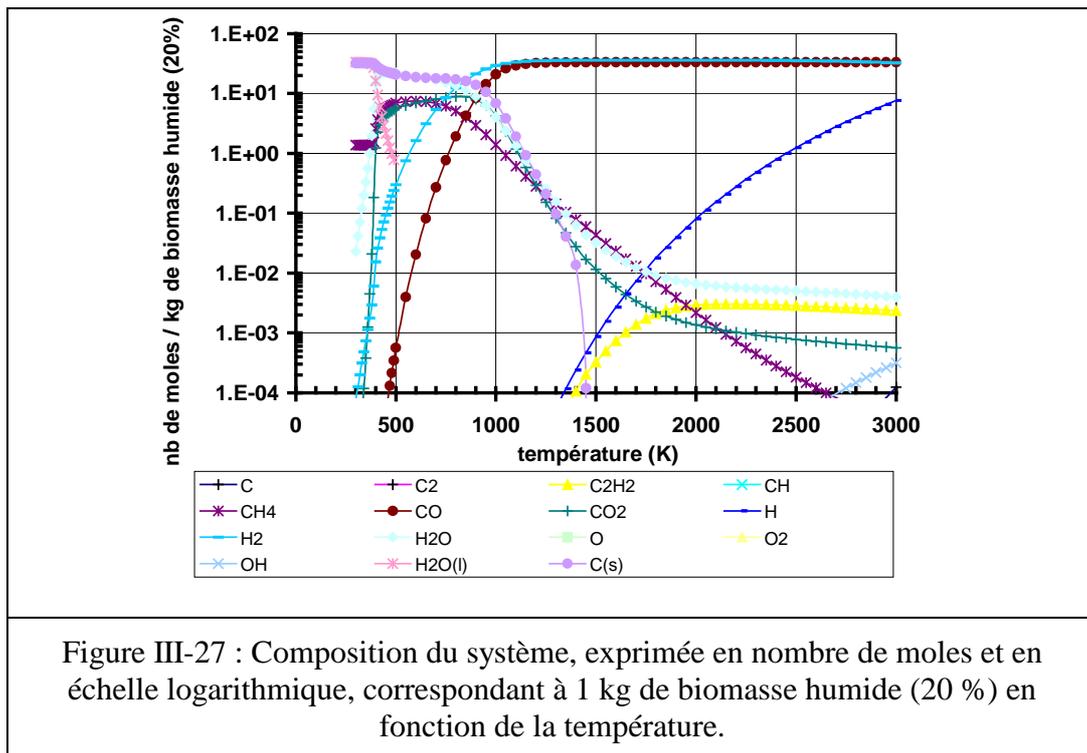
$$71,78 \text{ atomes de H (35,89 moles de H}_2\text{) et}$$

$$33,15 \text{ atomes de O (16,575 moles d'O}_2\text{).}$$

III - 7 - 2 - Composition et enthalpie massique du système en fonction de la température

La composition du système (1 kg de biomasse d'humidité 20 %) est calculée en fonction de la température et de la pression à l'aide du code de calcul ALEX ([Baronnet et al., 1989](#)), fondé sur la minimisation de l'enthalpie libre du système, qui suppose l'équilibre thermodynamique réalisé.

La Figure III-27 présente (à $P = 1$ bar) la composition du système entre 400 et 3000 K, en ordonnée on trouve le nombre de moles (pour 1 kg de biomasse humide) sur une échelle logarithmique. Sur la Figure III-28 on a le même résultat mais avec une échelle linéaire et enfin sur la Figure III-29 les résultats sont présentés avec en ordonnée les fractions molaires de la phase gazeuse compte tenu que le système peut comporter une phase liquide (l'eau) et une phase solide : le carbone à l'état solide qui figure le « char » ou le résidu carboné.



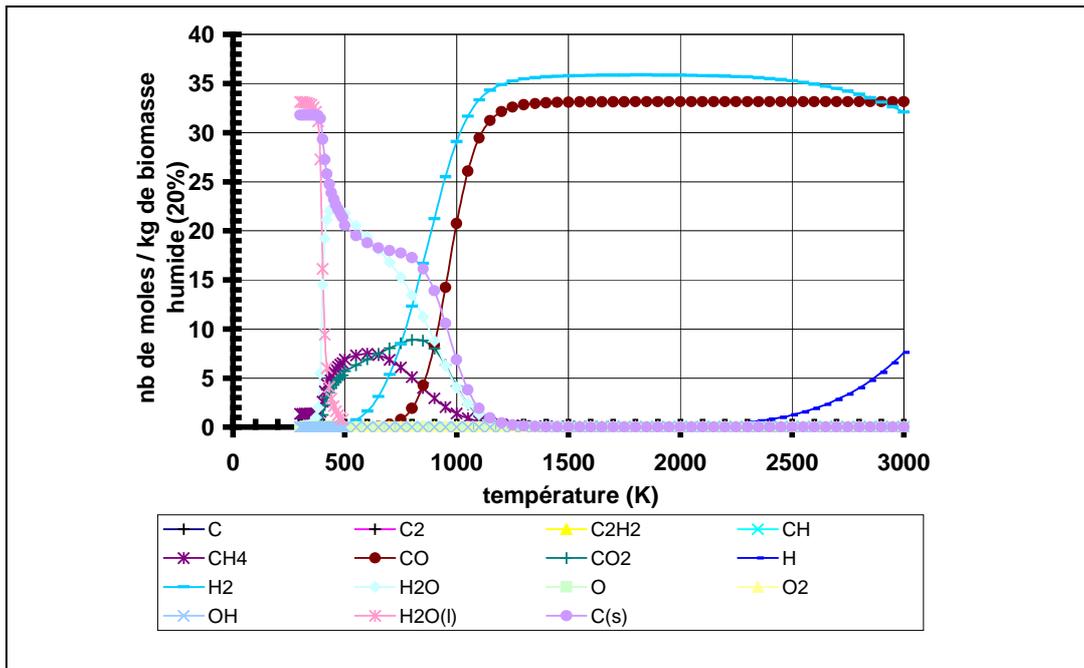


Figure III-28 : Composition du système, exprimée en nombre de moles et en échelle linéaire, correspondant à 1 kg de biomasse humide (20 %) en fonction de la température.

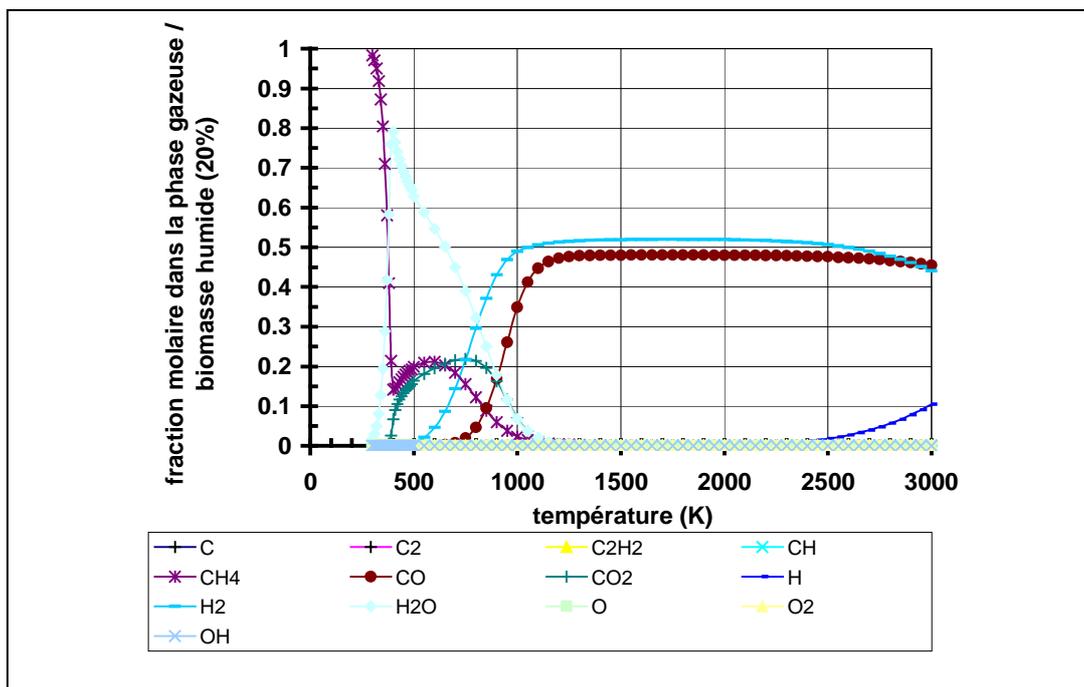


Figure III-29 : Composition, exprimée en fraction molaire dans la phase gazeuse, du système correspondant à 1 kg de biomasse humide (20 %) en fonction de la température.

On peut considérer que de 400 à ≈ 800 K ($\sim 500^\circ\text{C}$) l'évolution de la composition correspond à la phase de pyrolyse avec la présence de carbone solide, qui peut représenter le

résidu carboné, de méthane et de CO₂. Au dessus de 800 K commence la phase de gazéification avec disparition de C_(s), de CH₄, de CO₂ au profit de H₂ et CO. On peut considérer que la gazéification est quasi complète dès 1200 K (~ 900°C), toutefois, sachant que, dans la réalité, subsistent jusqu'à 1200°C des goudrons qui ne peuvent être pris en compte par ce modèle simpliste, nous considérons 1500 K comme étant la température nécessaire à atteindre pour une gazéification complète. C'est aussi la température minimum qui doit être atteinte dans notre procédé compte tenu de l'usage d'un bain de verre.

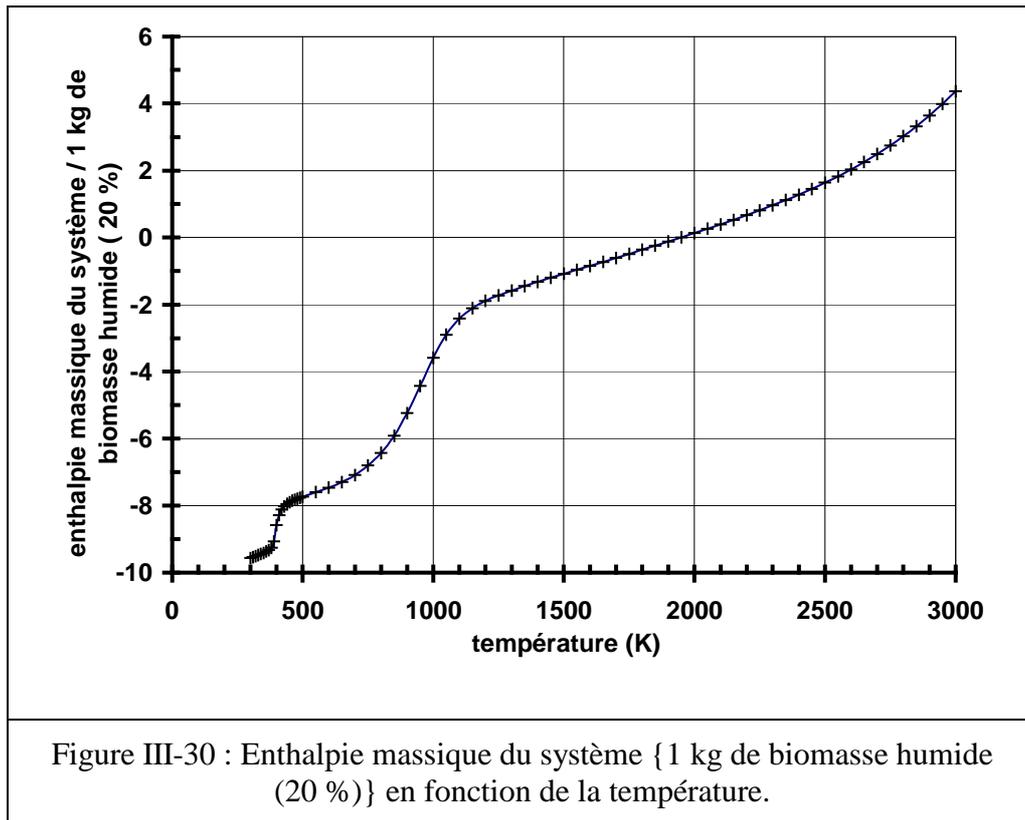
Ces résultats sont en accord avec ceux publiés par ([Boissonnet et Seiler., 2003](#)) comme en témoigne le Tableau III-9.

Nb de moles	à partir de 1 mole de biomasse et 2 moles de H ₂ O	
	Résultats de (Boissonnet et Seiler., 2003) pour T = 520°C	Nos résultats pour T = 800 K
H ₂ O	2,49	2,43
CO ₂	1,6	1,61
CH ₄	0,94	0,92
H ₂	2,12	2,23
CO	0,31	0,35
C(s)	3,14	3,13

Tableau III-9 : Comparaison des résultats de composition du système.

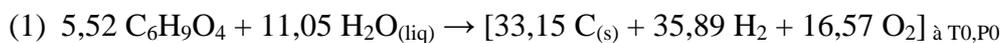
Un autre intérêt du code de calcul ALEX ([Baronnet, 1989](#)) par rapport à d'autres plus connus tels que HSC ou SAGE est qu'il permet de calculer simultanément les propriétés thermodynamiques (enthalpie massique, masse volumique, etc.) et les coefficients de transport (conductivités thermique et électrique, viscosité) du système.

La Figure III-30 présente l'évolution en fonction de la température de l'enthalpie massique du même système entre l'état de référence (T₀, P₀) et l'état (T,P) ; c'est à dire en fait l'enthalpie de la réaction : $[33,15 C_{(s)} + 35,89 H_2 + 16,57 O_2]_{\text{à } T_0, P_0} \rightarrow [n_i * X_i]_{\text{à } T, P}$ où les X_i sont les espèces présentes à la température T et à la pression P et les n_i sont les nombres de moles correspondant aux espèces X_i.

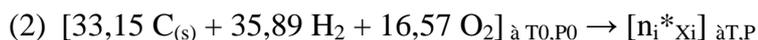


Cette évolution de l'enthalpie massique du système est en fait la somme de l'enthalpie figée (qui correspondrait à une situation où il n'y aurait pas de changement de la composition du système) et de l'enthalpie de réaction (qui prend en compte les réactions chimiques qui se produisent dans le système).

Pour obtenir la consommation énergétique nécessaire aux réactions de pyrolyse et de gazéification qui amènent le système { 1 kg de biomasse humide (20 %) } à l'état (T, P), il faut prendre en compte l'état initial du système à savoir 5,52 moles de biomasse anhydre et 11,05 moles de $H_2O_{(liq)}$ à T_0 . Ainsi la réaction de pyrolyse/gazéification globale peut être remplacée par la succession de deux réactions fictives.



suivi de :

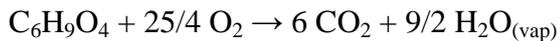


L'enthalpie nécessaire à la réaction de gazéification jusqu'à la température T et la somme de l'enthalpie de la réaction (1) : ΔH_1 , supposée avoir lieu à la température $T_0 = 298,15$ K et de l'enthalpie de la réaction (2) : $\Delta H_2 (T)$, donnée par le code de calcul ALEX.

Pour déterminer ΔH_1 il est nécessaire d'évaluer l'enthalpie de formation dans l'état de référence de la pseudo-mole de biomasse $C_6H_9O_4$ qui n'est évidemment pas répertoriée dans les tables puisque la dite molécule n'existe pas.

Pour évaluer $\Delta H_{f\ bio}^0$, nous pouvons partir du PCI (pouvoir calorifique inférieur) du bois de hêtre à 0 % d'humidité donné par ([ADEME, 2008](#)) soit $4,9 \text{ kWh.kg}^{-1}$, soit $(4,9 * 3,6.10^6) / (145 * 1000) = 2558 \text{ kJ.mole}^{-1}$ de biomasse anhydre.

Le PCI est la chaleur de la réaction de combustion, c'est à dire $-\Delta H_r$, où ΔH_r est l'enthalpie de la réaction ci dessous dans les conditions standards.



$$\text{soit } \Delta H_r = \left[6 \Delta H_{f\ CO_2}^0 + 4,5 \Delta H_{f\ H_2O(vap)}^0 \right] - \Delta H_{f\ bio}^0$$

$$\text{d'où } \Delta H_{f\ bio}^0 = \left[6 \Delta H_{f\ CO_2}^0 + \Delta H_{f\ H_2O(vap)}^0 \right] + \text{PCI} = -3449,3 + 2558 \text{ donc}$$

$$\Delta H_{f\ bio}^0 = -891,3 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ de biomasse anhydre}$$

On peut rapporter cette valeur à 1 kg de bois anhydre supposé contenir : $1000/145 = 6,896$ moles soit $\Delta H_{f\ bio}^0 = -6146 \text{ kJ.kg}^{-1}$ de biomasse anhydre. Cette valeur est cohérente à celle donnée par ([Boissonnet et Seiler, 2003](#)) à savoir : $-6,1 \pm 1,5 \text{ MJ.kg}^{-1}$ de biomasse anhydre.

On peut alors calculer ΔH_1 :

$$\Delta H_1 = [0] - \left[5,52 \Delta H_{f\ bio}^0 + 11,05 \Delta H_{f\ H_2O(liq)}^0 \right]$$

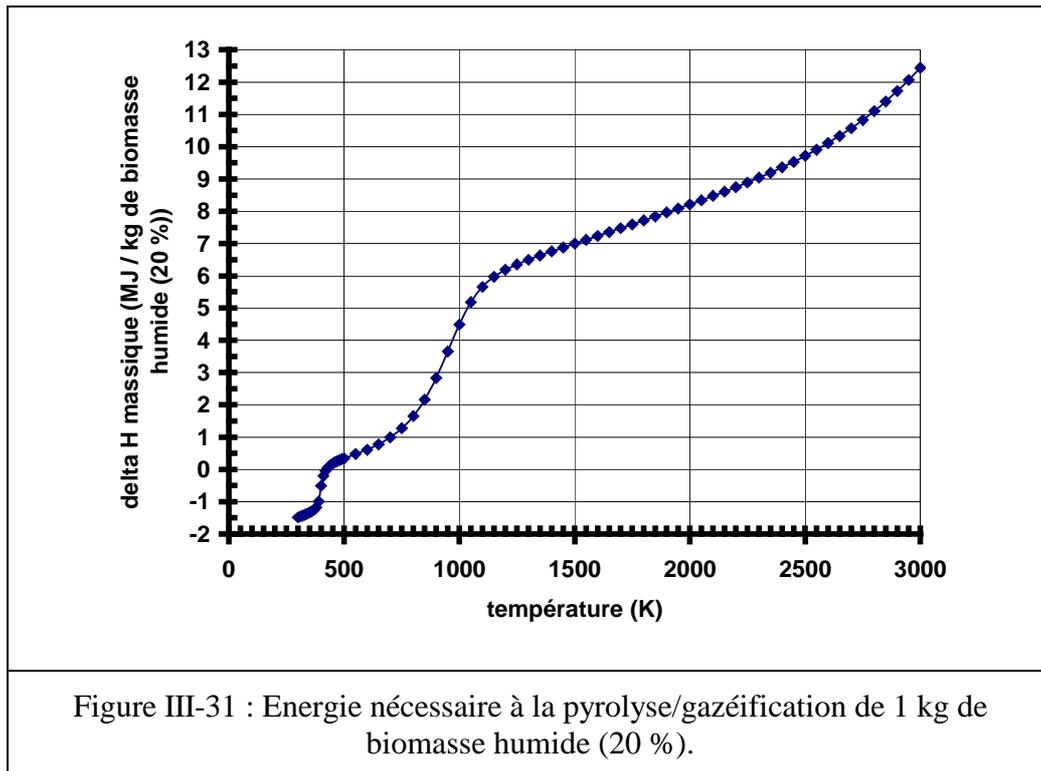
$$\Delta H_1 = - \left[5,52 (-891,3) + 11,05 (-285,83) \right]$$

$$\Delta H_1 = 8078,4 \text{ kJ.kg}^{-1} \text{ de biomasse humide}$$

Cela nous permet d'obtenir l'enthalpie massique nécessaire pour obtenir la gazéification de 1 kg de biomasse humide (20 %) jusqu'à la température T :

$$\Delta H(T) = \Delta H_1 + \Delta H_2(T)$$

Le résultat est représenté sur la Figure III-31 qui n'est en fait qu'une translation de la courbe représentée sur la Figure III-30.



On peut remarquer que, selon ce modèle, la pyrolyse serait exothermique jusqu'à environ 400 K alors qu'en fait il est nécessaire d'apporter de l'énergie pour chauffer le bois et évaporer l'eau. Il est évident que ce modèle thermodynamique est mal adapté pour simuler les processus qui interviennent à basse température.

Néanmoins ces résultats sont conformes à ceux obtenus par ([Boissonnet et Seiler, 2003](#)) soit $1.71 \text{ MJ} \cdot \text{Kg}^{-1}$ de biomasse humide (20 %) à 500°C , alors que nos résultats donnent $1.65 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ de biomasse humide (20 %) à 800 K.

Aux températures nécessaires pour atteindre une gazéification complète, les consommations énergétiques correspondantes pour 1 kg de biomasse à 20 % d'humidité sont réunies dans le Tableau III-10 :

T(K)	ΔH (MJ.kg ⁻¹) selon nos résultats	T (°C)	ΔH (MJ.kg ⁻¹) selon les résultats de (Boissonnet et Seiler, 2003)
1300	6,5	1000	6,68
1400	6,75		
1500	7		
1600	7,23		
1700	7,47		
1800	7,72		
1900	7,96		
2300	9,04	2000	8,83

Tableau III-10 : Energie nécessaire à la gazéification de 1 kg de biomasse humide (20 %).

Ramené à 1 kg de biomasse anhydre à 1300 K l'apport d'énergie requis est de $6,5/0,8 = 8,125$ MJ.kg⁻¹ de bois anhydre alors que ([Boissonnet et Seiler, 2003](#)) donnent $7,3 \pm 1,5$ MJ.kg⁻¹ de biomasse sèche à 1000°C.

Au dessus de 1300 K, les réactions endothermiques de gazéification étant terminées, l'augmentation de la consommation énergétique n'est due qu'à l'augmentation de la chaleur sensible « contenue » dans le gaz CO et H₂.

III - 7 - 3 - Effet des paramètres réactionnels

III - 7 - 3 - 1 - Influence de la pression

On peut réitérer la méthode précédente pour différentes pressions. Nous nous limitons à une pression de 10 bars qui nous paraît être une valeur déjà très élevée pour un procédé fondé sur l'usage de l'arc électrique.

A 10 bars la composition s'avère peu différente de ce qu'elle est à 1 bar. Les compositions, une fois la gazéification quasi-complète de 1 kg de biomasse humide (20 %) obtenue, sont comparées dans le Tableau III-11.

T (K)	nb. de moles de H ₂		nb. de moles de CO	
	P = 1 bar	P = 10 bars	P = 1 bar	P = 10 bars
1300	35,5	32,1	32,8	30,3
1500	35,8	34,8	33,1	32,6
1700	35,9	35,5	33,1	33

Tableau III-11 : Composition du gaz de synthèse en fonction de la pression.

L'augmentation de la pression, de 1 à 10 bars, a peu d'effets sur la composition du gaz, simplement il serait nécessaire d'augmenter la température d'environ 400 K pour obtenir la conversion maximale en H₂ et CO, mais donc aussi la consommation énergétique. Les consommations énergétiques correspondantes sont comparées dans le Tableau III-12.

T(K)	P = 1 bar	P = 10 bars
1300	6,5	6,12
1400	6,75	6,58
1500	7	6,91
1600	7,23	7,18
1700	7,47	7,44
1800	7,72	7,69
1900	7,96	7,94

Tableau III-12 : Consommation énergétique en MJ.kg⁻¹ de biomasse humide (20 %) en fonction de la pression.

Ainsi pour une même température, la consommation énergétique requise est légèrement plus faible à 10 bars qu'à 1 bar ; cette différence s'estompe dès qu'on atteint 1700 K. Donc, a priori, puisque pour obtenir un même rendement matière, il faut augmenter la température, ce qui est préjudiciable à une bonne tenue des matériaux, il y a peu d'intérêt à travailler à pression élevée (si on se limite à la production du gaz de synthèse sans tenir compte des procédés en aval).

III - 7 - 3 - 2 - Influence de l'humidité

On peut envisager deux situations : la première correspondant à de la biomasse « sèche », c'est-à-dire contenant quand même 7 % d'humidité, la seconde correspondant à de la biomasse très humide (30 % d'humidité) ou à un ajout volontaire d'eau.

La première situation devrait correspondre à un défaut d'hydrogène donc à une diminution du rendement matière, la seconde à un défaut de carbone donc aussi à une diminution de ce même rendement.

Un kg d'une biomasse présentant un taux d'humidité de 7 % contient 6,41 moles de biomasse anhydre et 3,89 moles d'eau soit 38,48 moles de carbone, 65,49 moles d'hydrogène et 29,54 moles d'oxygène.

Un kilogramme d'une biomasse présentant un taux d'humidité de 30 % contient 4,827 moles de biomasse anhydre et 16,67 moles d'eau soit 28,96 moles de carbone, 76,77 atomes d'hydrogène et 35,97 moles d'oxygène.

Les compositions respectives du gaz de synthèse produit sont résumées dans le Tableau III-13.

1 kg de biomasse d'humidité	30 %		20 %		7 %	
	n _{H2}	n _{CO}	n _{H2}	n _{CO}	n _{H2}	n _{CO}
T (K)						
1300	33,6	26,8	35,5	32,8	32,8	29,3
1400	33,3	27,0	35,7	33,0	32,5	29,4
1500	33,1	27,3	35,8	33,1	32,6	29,5
1600	32,9	27,4	35,8	33,1	32,7	29,5
1700	32,8	27,6	35,9	33,1	32,7	29,5
1800	32,7	27,7	35,9	33,1	32,7	29,5
1900	32,6	27,8	35,9	33,1	32,7	29,5

Tableau III-13 : Composition du gaz de synthèse en fonction du taux d'humidité.

Les consommations énergétiques correspondantes sont calculées avec la méthode précédemment détaillée : $\Delta H(T) = \Delta H_1 + \Delta H_2(T)$, les ΔH_1 sont respectivement de 6825,1 et 9067,1 kJ.kg⁻¹ de biomasse humide pour 7 et 30 % d'humidité ; les $\Delta H_2(T)$ sont calculés à l'aide du code ALEX. Les résultats sont présentés sur la Figure III-32 et les valeurs précisées entre 1300 et 1900 K dans le Tableau III-14. Ces résultats sont cohérents : la consommation

énergétique augmente avec le rendement matière c'est-à-dire lorsque le taux d'humidité correspond à la quasi-stoechiométrie : 2 moles de H₂O pour 1 mole de biomasse.

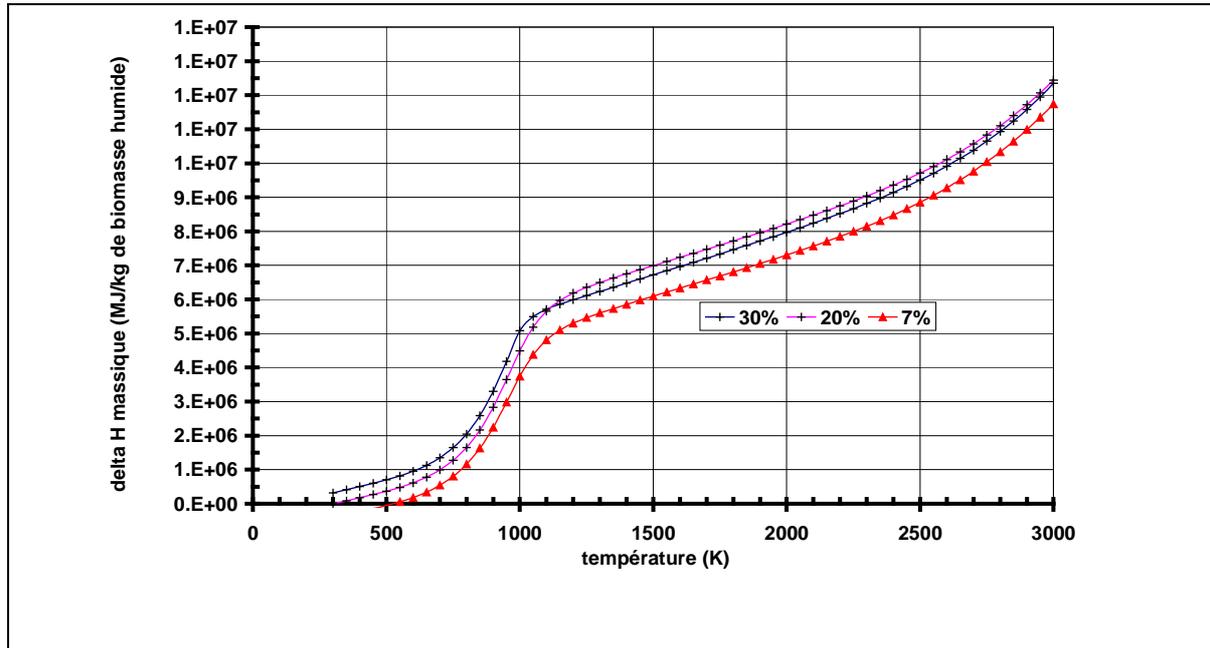


Figure III-32 : Consommation énergétique (MJ.kg⁻¹ de biomasse) en fonction du taux d'humidité.

T (K)	30 %	20 %	7 %
1300	6,24	6,50	5,60
1350	6,36	6,63	5,73
1400	6,48	6,75	5,86
1450	6,60	6,88	5,98
1500	6,72	7,00	6,10
1550	6,85	7,12	6,21
1600	6,97	7,23	6,33
1650	7,09	7,35	6,45
1700	7,21	7,47	6,57
1750	7,34	7,59	6,69
1800	7,46	7,72	6,81
1850	7,59	7,84	6,93
1900	7,72	7,96	7,05

Tableau III-14 : Consommation énergétique (MJ.kg⁻¹ de biomasse) en fonction du taux d'humidité.

III - 7 - 4 - Bilan énergie

Une approche d'un bilan énergie théorique consiste à considérer le PCI du gaz produit par la gazéification de 1 kg de biomasse humide. Lorsque la gazéification est complète, c'est-à-dire à $T > 1300^{\circ}\text{C}$ pour les situations considérées précédemment, les seuls combustibles dans les gaz produits sont CO et H₂.

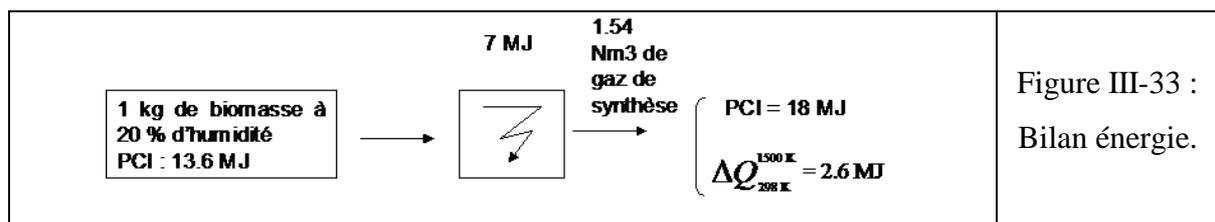
Ainsi le PCI du gaz produit correspond à la chaleur dégagée par la réaction :

$n_{\text{CO}} \text{ CO} + n_{\text{H}_2} \text{ H}_2 + n_{\text{O}_2} \text{ O}_2 \rightarrow n_{\text{CO}} \text{ CO}_2 + n_{\text{H}_2} \text{ H}_2\text{O}$ à la température de référence de 298,15 K, soit : $q_r = - \Delta H_r = n_{\text{CO}} [\Delta H_{f\text{CO}}^0 - \Delta H_{f\text{CO}_2}^0] - n_{\text{H}_2} \Delta H_{f\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}}^0 = 282,99 n_{\text{CO}} + 241,826 n_{\text{H}_2}$ (kJ).

Dans le cas de 1 kg de biomasse humide (20 %) à $P = 1$ bar et $T = 1500$ K, $n_{\text{CO}} = 33,1$ et $n_{\text{H}_2} = 35,8$ on obtient un PCI de 18,6 MJ pour le gaz de synthèse produit. Son volume est de 1,543 Nm³ soit un PCI de 12 MJ.Nm⁻³.

Alors que le PCI de 1 kg de biomasse humide (20 %) calculé selon la même méthode s'établit à 13,6 MJ.kg⁻¹ de biomasse humide, ce qui est cohérent avec la valeur de 3,9 kWh.kg⁻¹, soit 14 MJ.kg⁻¹ de hêtre à 20 % d'humidité donnée par (ADEME, 2001).

On pourrait ainsi présenter un bilan énergie par le schéma de la Figure III-33 : on part de 1 kg de biomasse à 20 % d'humidité dont le PCI est de 13,6 MJ ; dans un réacteur « sans perte » on apporte sous forme allothermique 7 MJ ; les gaz en sortent à 1500 K sous forme de 35,8 moles de H₂ et de 33,1 moles de CO soit un volume de 1,54 Nm³ ; dans un échangeur de chaleur idéal qui ramènerait les gaz de 1500 K à 300 K, il serait possible de récupérer 2,6 MJ (la chaleur sensible contenue) alors que le gaz de synthèse posséderait un PCI de 18 MJ.



Attribuons un rendement au four de 85 % et ce sont 8,23 MJ_{elec} qu'il faut fournir. Attribuons à l'échangeur de chaleur un rendement de 70 % : on ne récupère alors que 2,6*0,7 = 1,82 MJ_{thermique}. On peut alors définir un rendement si toutefois on considère que 1 MJ_{thermique} est égal à 1 MJ_{électrique}, par :

$$\rho = \text{PCI gaz} / [\text{PCI}_{\text{biomasse}} + \text{énergie électrique} - \text{énergie thermique récupérée}]$$

$$\rho = 18 / [13,6 + 8,23 - 1,82] = 18 / 20,01 \sim 90 \%$$

IV - LES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Les essais de gazéification en continu nous permettent de tester l'influence de l'humidité et de la température dans le four sur l'efficacité du procédé.

D'autres essais comme la gazéification de grosses particules individuelles, des tests en thermobalance à 1400°C ou l'observation d'un traitement thermique au microscope électronique environnemental nous apportent des informations plus précises sur les phénomènes de gazéification de la biomasse à très haute température (supérieure à 1200°C).

IV - 1 - La gazéification en continu d'éclats carrés de hêtre

Il s'agit de tester la gazéification d'éclats carrés de hêtre injectés dans le réacteur comme décrit au paragraphe III - 3 - 2 - . Les deux configurations du réacteur sont utilisées afin de réaliser les essais dans une gamme de température allant de 650 à 1600°C (cf. Tableau I-1).

Les essais menés dans le four sans réfractaires sont les premiers effectués. Ils nous permettent de tester l'influence du taux d'humidité de la biomasse et du débit d'injection de celle-ci sur le bon déroulement des essais. Dans cette configuration, l'atmosphère du four se trouve directement en contact avec les parois métalliques et la voûte refroidies par circulation

Essais	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8	N°9	N°10	N°11
Configuration du four	Sans réfractaires					Avec réfractaires					
Humidité (%)	28	20	28	8	28	25	25	25	25	25	25
Débit de la biomasse (kg/h)	0,9	1,1	0,6	0,9	0,8	1,4	1,8	1,6	1	1,8	2,3
Puissance fournie (kW)	30	54	45	60	63	18	19	25	22	27	33
Température moyenne du ciel du four (°C)	650	730	850	870	910	1200	1300	1400	1400	1500	1600
Mesures effectuées sur prélèvements de gaz	IR μ-GC	IR	IR	IR μ-GC	IR	IR	IR	IR μ-GC	IR	IR	IR μ-GC

Tableau IV-1 : Paramètres des essais de gazéification en continu.

d'eau, tandis que la surface du bain de verre est à environ 1400°C, ce qui rend inhomogène la température du ciel du réacteur et crée des zones froides sur la périphérie du réacteur.

Dans un second temps, les essais dans le four garni de réfractaires sont menés avec une humidité de la biomasse constante de 25 % et un débit d'injection supérieur à 1 kg.h⁻¹. La présence des réfractaires autour de la zone chaude permet d'homogénéiser la température du ciel du four et d'en contrôler plus précisément les variations.

IV - 1 - 1 - Description d'un essai de référence (N°4)

IV - 1 - 1 - 1 - Les conditions expérimentales

On note le poids initial des électrodes, (avec ici pour cet essai N°4 : 214,77 g pour la cathode et 215,09 g pour l'anode) et l'humidité de la biomasse est mesurée sur un échantillon de 10 g grâce à l'humidimètre (cf. paragraphe III - 1 - 2 -). Au moment de son introduction dans le distributeur la biomasse contient 8 % d'eau.

On introduit 15 NL.min⁻¹ d'argon le long des électrodes, plus 20 NL.min⁻¹ pour chacun des deux circuits des hublots pour éviter les dépôts de poussières et améliorer la visibilité, ainsi que 8 NL.min⁻¹ de ce gaz d'inertage au niveau du distributeur de biomasse. De plus on injecte de l'air à un débit de 90 NL.min⁻¹ directement en sortie du réacteur pour réaliser une post-combustion.

Les débits des circuits d'eau sont fixés au début de l'essai :

- 2,4 m³.h⁻¹ pour les parois,
- 15 L.min⁻¹ pour la voûte,
- 5 L.min⁻¹ pour l'évacuation des gaz,
- 0,2 m³.h⁻¹ pour la cathode,
- 0,25 m³.h⁻¹ pour le manchon de la cathode,
- 3 L.min⁻¹ pour le manchon de l'anode,
- 5 L.min⁻¹ pour l'anode,
- 4,5 L.min⁻¹ pour le cyclone et le doigt de gant,
- 6 L.min⁻¹ pour le creuset,
- 5 L.min⁻¹ pour les plaques hublots,
- 150 L.h⁻¹ pour les rotules et les hublots,
- 100 L.h⁻¹ pour la canne de prélèvement des gaz et les injections de biomasse et d'eau.

IV - 1 - 1 - 2 - Le déroulement de l'essai (N°4)

L'arc est amorcé par contact entre les deux électrodes et l'intensité est fixée à 200 A pour minimiser le choc thermique. Après cinq minutes, l'intensité est augmentée à 350 A, la tension se stabilise alors autour de 120 V et la puissance fournie à 50 kW (cf. Figure IV-1 à Figure IV-3). Le système d'acquisition et de pilotage, basé sur le logiciel Labview, enregistre les données de façon permanente pour les rendre exploitables par la suite sous le tableur Excel pour obtenir les graphiques suivants :

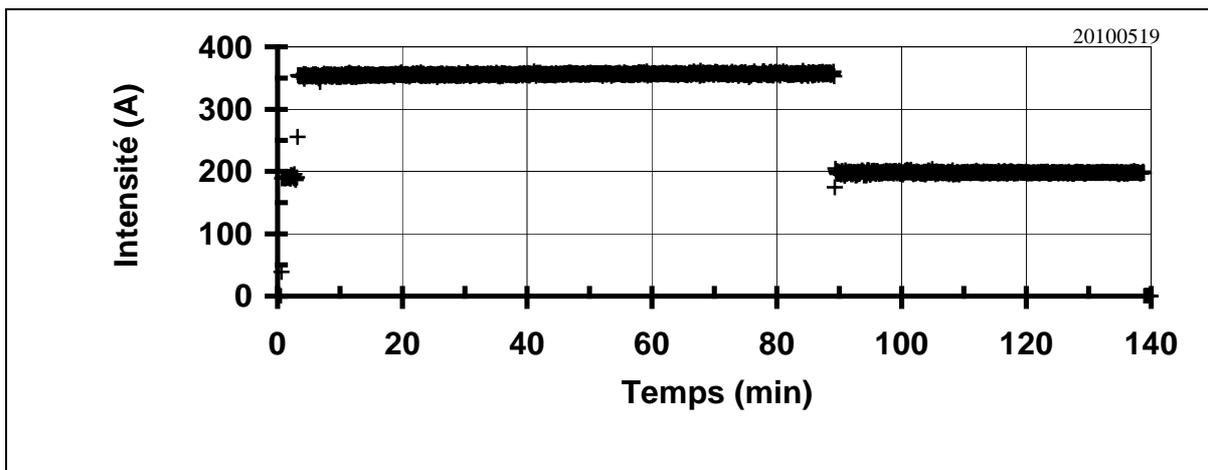


Figure IV-1 : Evolution de l'intensité au cours de l'essai.

Après soixante cinq minutes durant lesquelles les paramètres sont stables, on constate grâce aux hublots d'observation, que la surface du bain de verre est devenue liquide. Nous commençons donc l'injection de biomasse à $t = 66$ minutes. La création de gaz

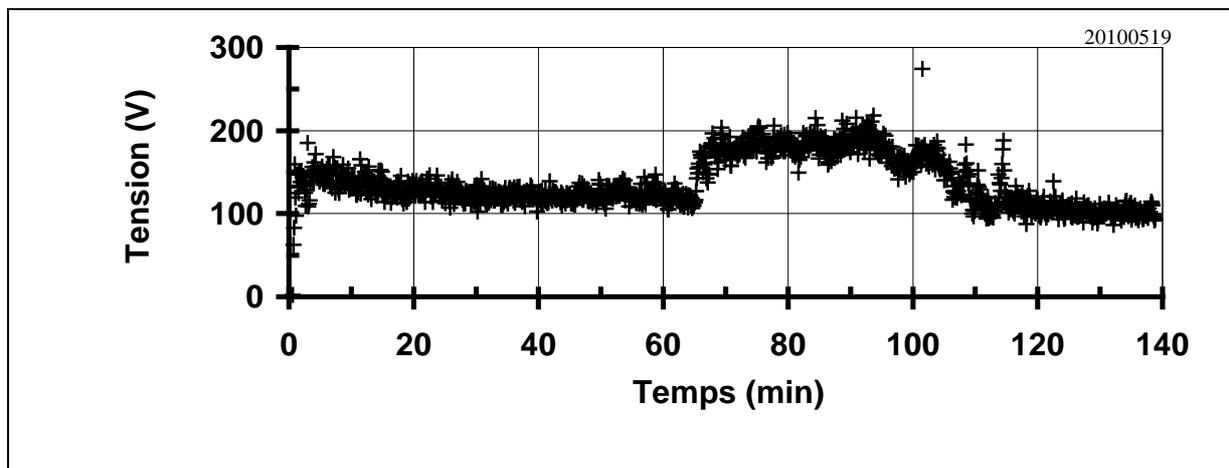
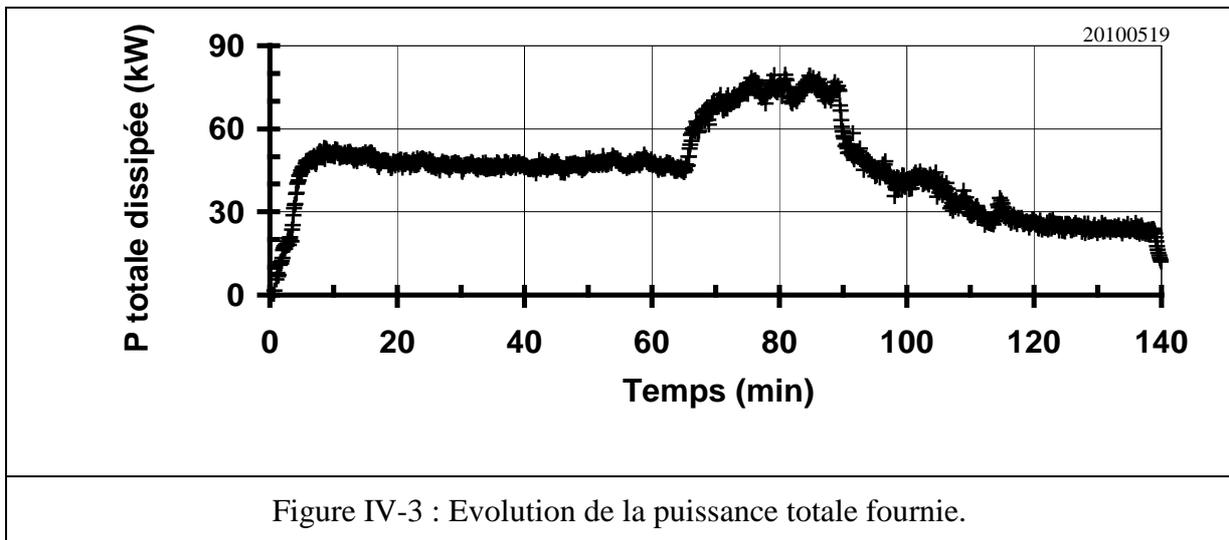


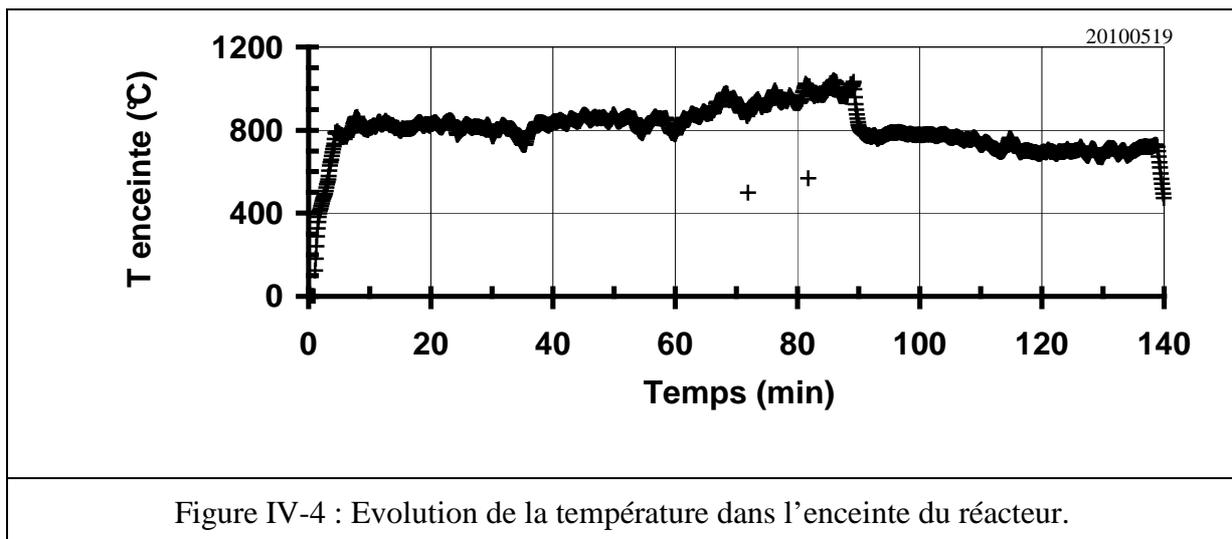
Figure IV-2 : Evolution de la tension au cours de l'essai.

supplémentaire dans l'enceinte perturbe la tension qui trouve un nouvel équilibre autour de 180 V (cf. Figure IV-2).

A $t = 89$ minutes, on remarque un échauffement très important de la paroi d'un des hublots : 250°C à la caméra thermique. Pour éviter une surchauffe qui ferait fondre les joints et nous obligerait à stopper l'arc, nous abaissons l'intensité à 200 A (cf. Figure IV-1).



La température de l'enceinte, proche des parois, est mesurée par un thermocouple de type B (cf. III - 3 - 1 - 7 -). Une température moyenne de 870°C est enregistrée (cf. Figure IV-4).



Durant l'injection de la biomasse on réalise deux prélèvements à l'aide de sondes SPA (Solid Phase Adsorption) (cf. III - 3 - 3 -). Ces prélèvements se font à travers les parois

IV - 1 - 1 - 3 - Les mesures effectuées durant l'essai

IV - 1 - 1 - 3 - 1 - Puissance totale dissipée

Les mesures de températures détectées par les thermocouples des circuits d'eau (cf. III - 3 - 1 - 5 -) sont enregistrées par le logiciel Labview qui calcule également en temps réel la puissance dissipée correspondante pour chacun des circuits (cf. Figure IV-6) et la puissance dissipée totale (cf. Figure IV-7).

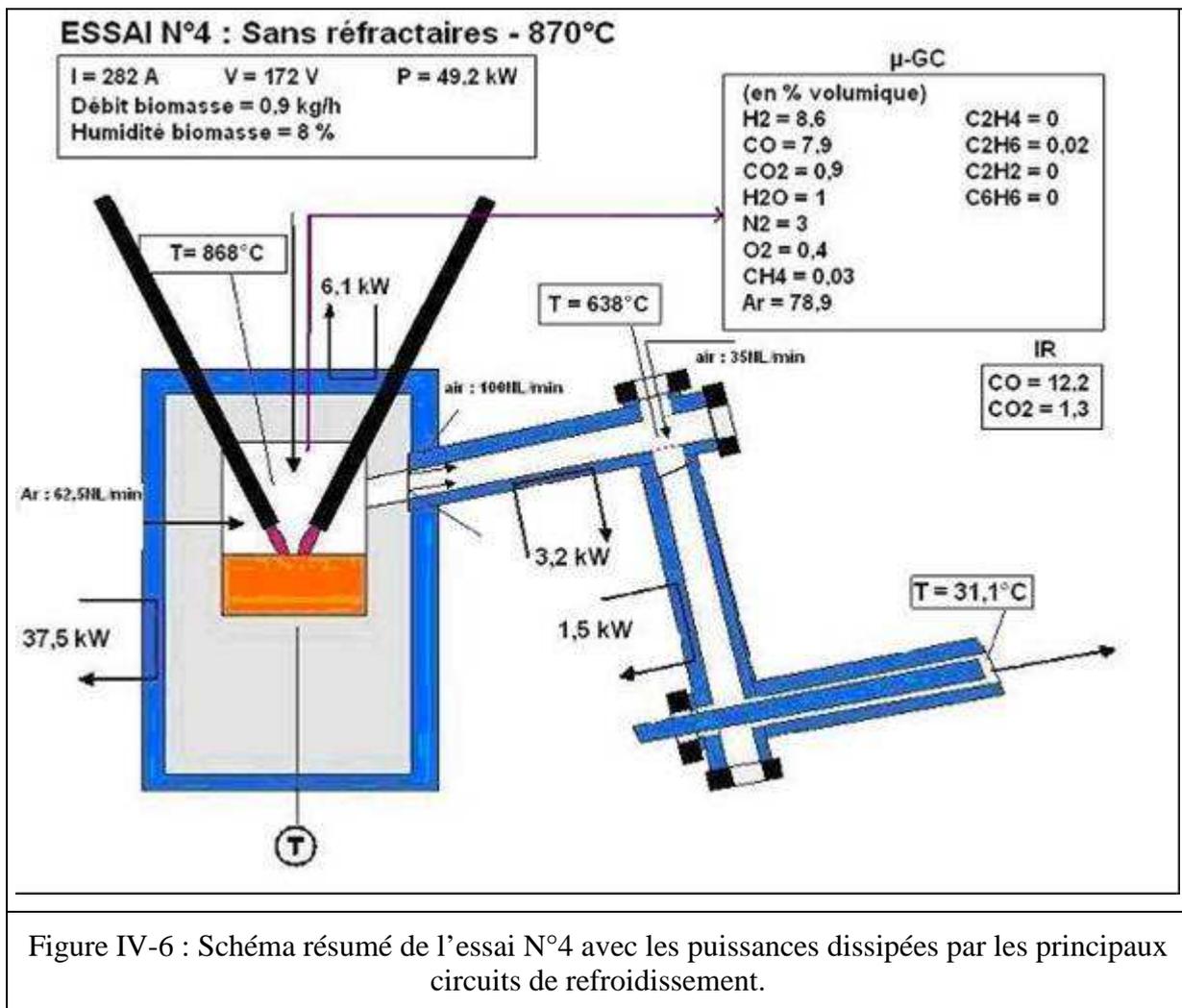
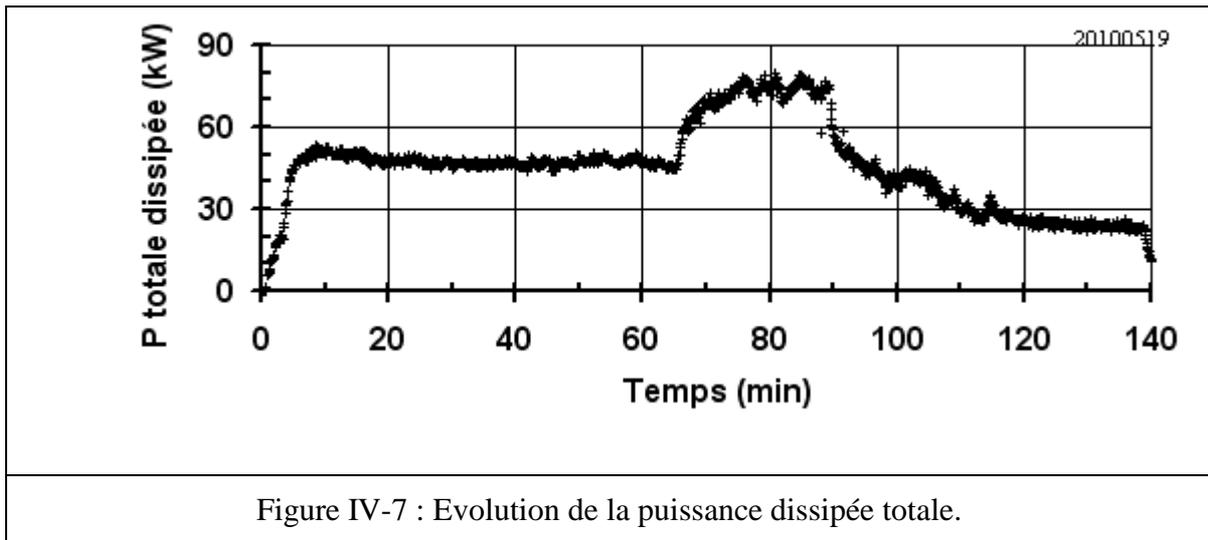


Figure IV-6 : Schéma résumé de l'essai N°4 avec les puissances dissipées par les principaux circuits de refroidissement.



La configuration du réacteur, en l'absence de réfractaires, entraîne une dissipation d'énergie importante qui n'aurait pas lieu dans un procédé industriel. Un calcul de bilan énergétique serait donc ici faussé par l'absence de réfractaires.

IV - 1 - 1 - 3 - 2 - Les températures

Il est indispensable de surveiller la température à l'intérieur de l'enceinte (cf. Figure IV-4) tout au long de l'essai. Même si nous savons que l'arc électrique est bien plus chaud, cette température est celle que vont atteindre les gaz générés dans l'enceinte et qui contrôlera les réactions homogènes en phase gazeuse. C'est aussi la température à laquelle seront soumises les particules soufflées par l'arc et qui se retrouvent près des parois du réacteur.

On surveille également tout au long de l'essai les températures à la sortie du réacteur (cf. Figure IV-8) et à la sortie du circuit de refroidissement (cf. Figure IV-9). Cela permet de contrôler la post-combustion effectuée au même endroit. La température en sortie du circuit de refroidissement nous permet de vérifier l'efficacité du système avant tout rejet vers l'extérieur.

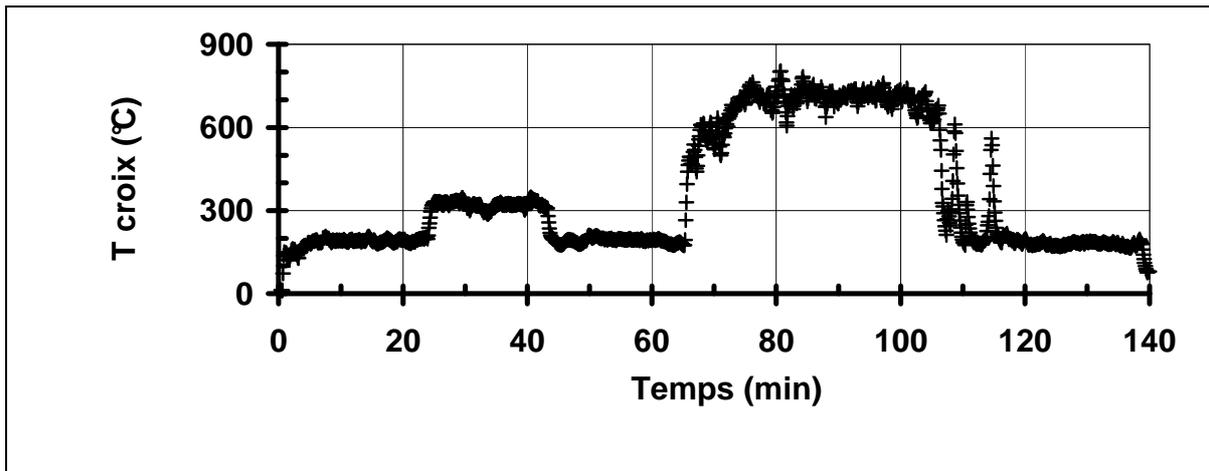


Figure IV-8 : Evolution de la température des gaz en sortie du réacteur.

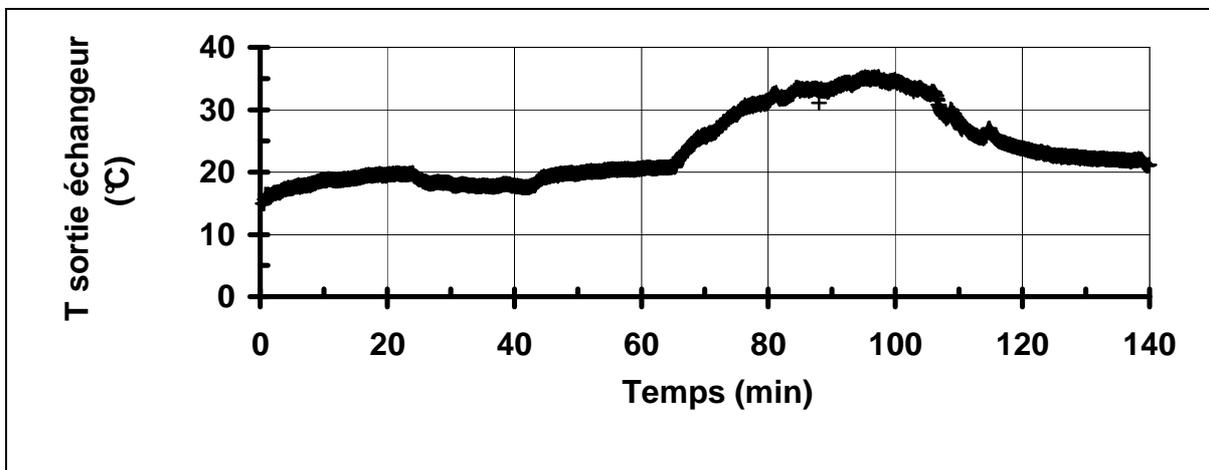


Figure IV-9 : Evolution de la température des gaz en sortie du circuit de refroidissement.

Les températures mesurées par les thermocouples situés au fond du creuset, à l'intérieur du bain de verre sont là pour nous assurer de la fonte du verre en profondeur. Avec l'inertie du verre, celle-ci a lieu bien après l'allumage de l'arc électrique (environ 1 h plus tard). Cela nous assure également de l'efficacité du refroidissement avant l'ouverture du four (cf. Figure IV-10 et Figure IV-11).

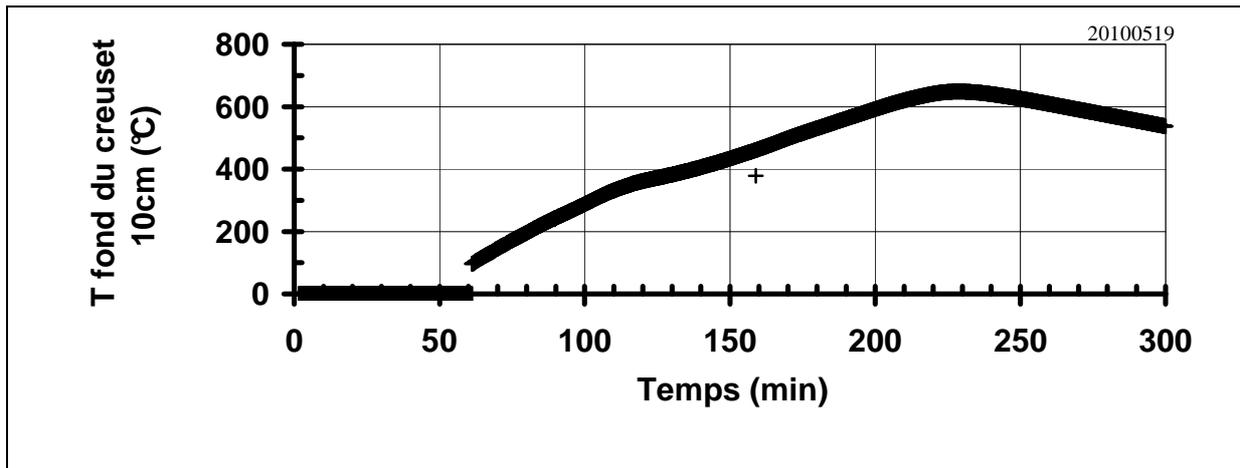


Figure IV-10 : Evolution de la température à 10 cm du fond du creuset pendant et après l'essai.

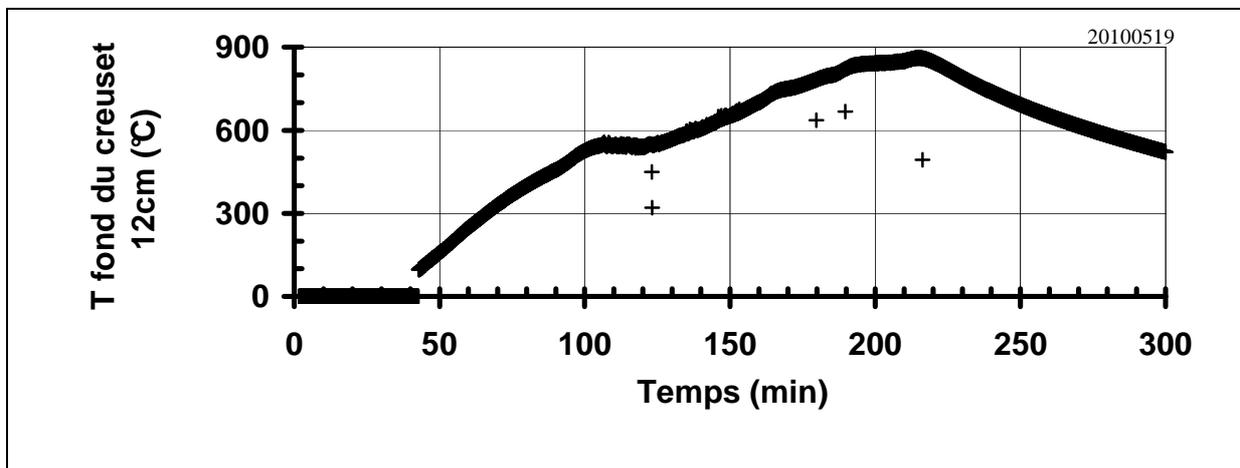


Figure IV-11 : Evolution de la température à 12 cm du fond du creuset pendant et après l'essai.

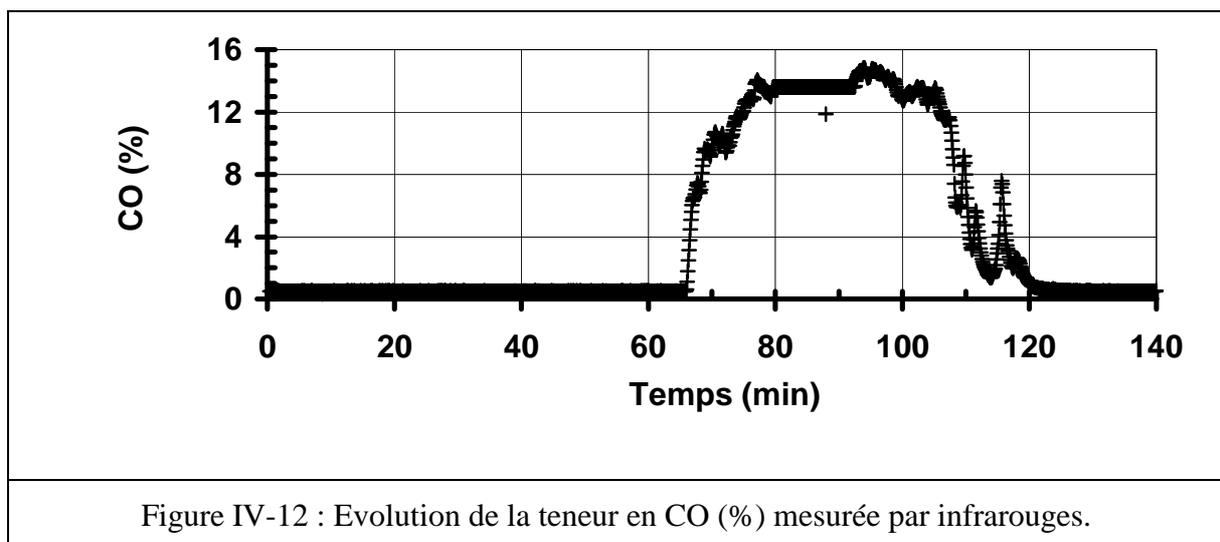
IV - 1 - 1 - 3 - 3 - L'analyse des gaz

Pour cet essai les mesures de gaz sont effectuées à la fois par l'analyseur infrarouge et par le micro-chromatographe en phase gazeuse (micro-GC) (cf. III - 3 - 4 -). Les deux analyseurs sont placés en série. Toutes les données obtenues sont indiquées en pourcentages volumiques sur le débit de gaz prélevé qui est de 1 L.min^{-1} et sont exploitables sous Excel pour nous permettre d'obtenir les valeurs à un instant donné, les moyennes pour chaque espèce analysée et les courbes d'évolutions. Les résultats pour l'essai N°4 sont les suivants :

- CO et CO₂ suivis par analyse infrarouge, dont les taux augmentent respectivement jusqu'à 13 et 1,6 % pendant le temps de l'injection de biomasse (cf. Figure IV-12 et

Figure IV-13). Les moyennes sur l'ensemble de l'essai, prises pour le calcul, sont de 12,2 % pour le CO et 1,3 % pour le CO₂.

- CO, CO₂, H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₆H₆ déterminés par le micro-GC (cf. Figure IV-14 et Figure IV-15). Avec cet analyseur les taux maximums détectés pour CO et CO₂ sont de 9 % et 1 %. Les valeurs moyennes sont de 7,9 % pour le CO et 0,9 % pour le CO₂. Nous pouvons également mesurer la présence d'hydrogène à hauteur de 11,5 % au maximum et avec une moyenne de 8,6 %. Viennent ensuite les gaz minoritaires, CH₄ et les molécules plus lourdes (de C₂ à C₇) que nous retrouvons à des taux inférieurs à 0,2 %.
- Les autres gaz détectés par micro-GC : O₂ et N₂, nous révèlent une entrée d'air. Celle-ci provient de notre distributeur de biomasse et nous n'avons pu l'éliminer complètement.
- La présence d'eau dans les analyses réalisées par micro-GC à hauteur de 1 % est constatée avec ou sans injection de biomasse. Or, d'une part, l'analyseur se situe après plusieurs pièges à eau devant garantir son absence (cf. Figure III-21) et d'autre part, le procédé de gazéification ne produit pas d'eau. Par conséquent la présence d'eau dans les gaz mesurés s'explique par la présence d'oxygène (provenant d'une entrée d'eau) favorisant la réaction : $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$. Cette entrée d'air peut être celle que nous connaissons dans le réacteur, et les pièges à eau sont alors insuffisants. Ou bien une entrée existe également dans le circuit de prélèvement, après les pièges, probablement au niveau du raccordement entre le circuit de mesure par IR et celui du micro-GC. Dans tous les cas, les valeurs mesurées sont constantes et suffisamment faibles pour que la mesure d'H₂ reste représentative.



On constate immédiatement après le début de l'injection de biomasse un pic de CO qui atteint 13,6% en 15 minutes (cf. Figure IV-12). Au même instant les analyses avec le microchromatographe sont faussées par un manque de pression dans les circuits de l'analyseur. On coupe alors le circuit d'analyse pendant un moment pour modifier le branchement. Le prélèvement pour le μ -GC se fait désormais à la suite de l'analyseur IR. Cette coupure explique le « lissage » des résultats sur les courbes obtenues aux temps 80 à 90 minutes.

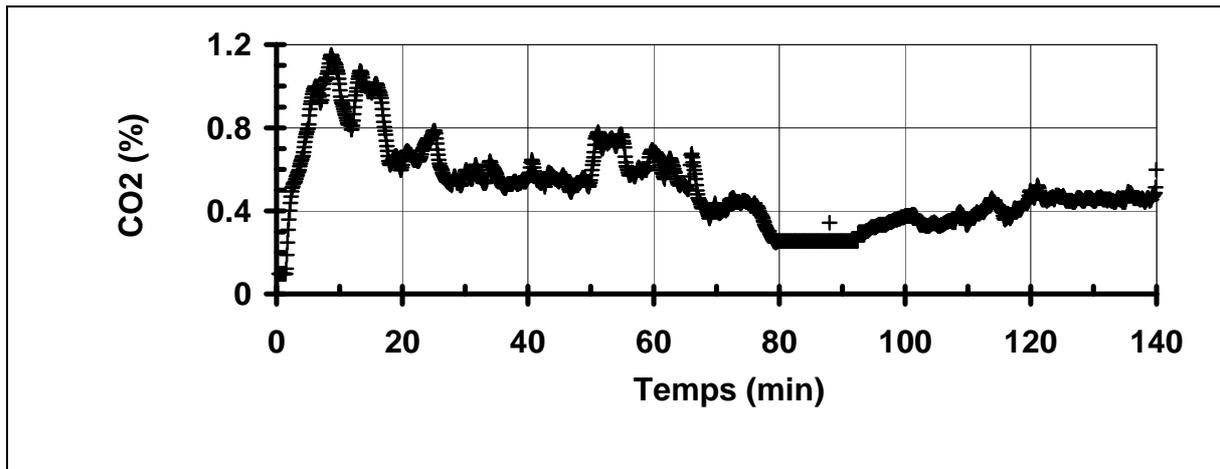


Figure IV-13 : Evolution de la teneur en CO₂ (%) mesurée par infrarouges.

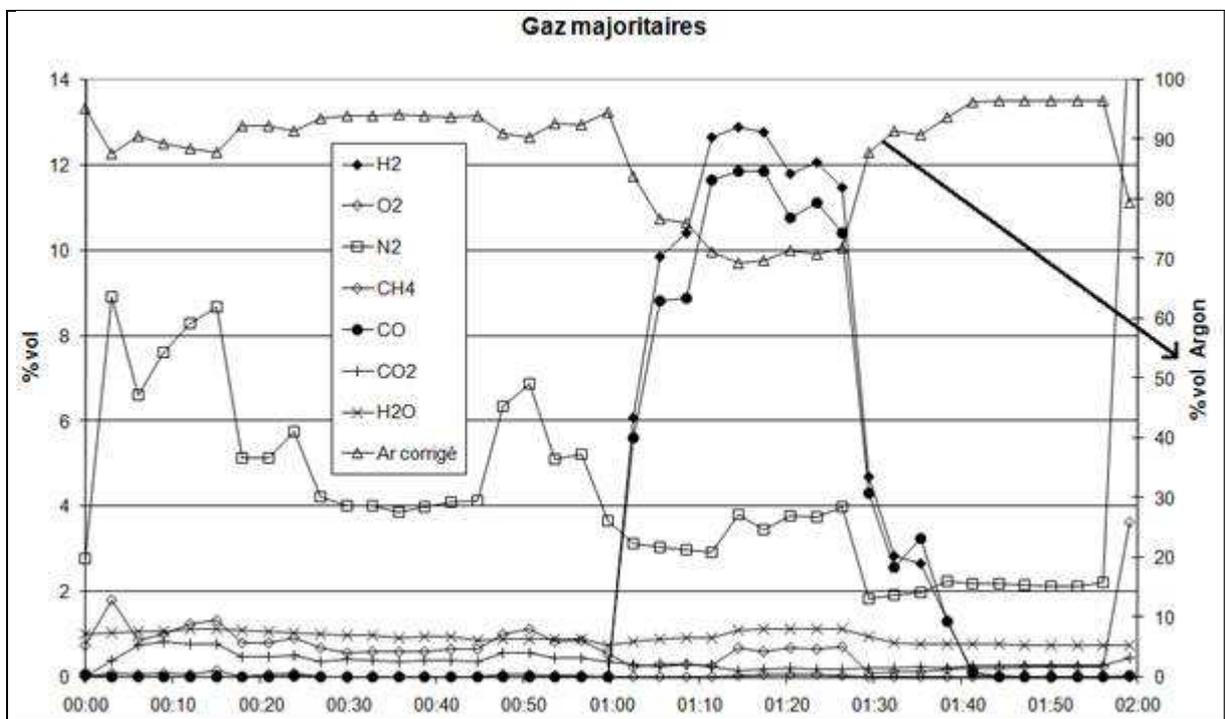


Figure IV-14 : Evolution de la teneur en gaz majoritaires des gaz durant l'essai, obtenu par chromatographie.

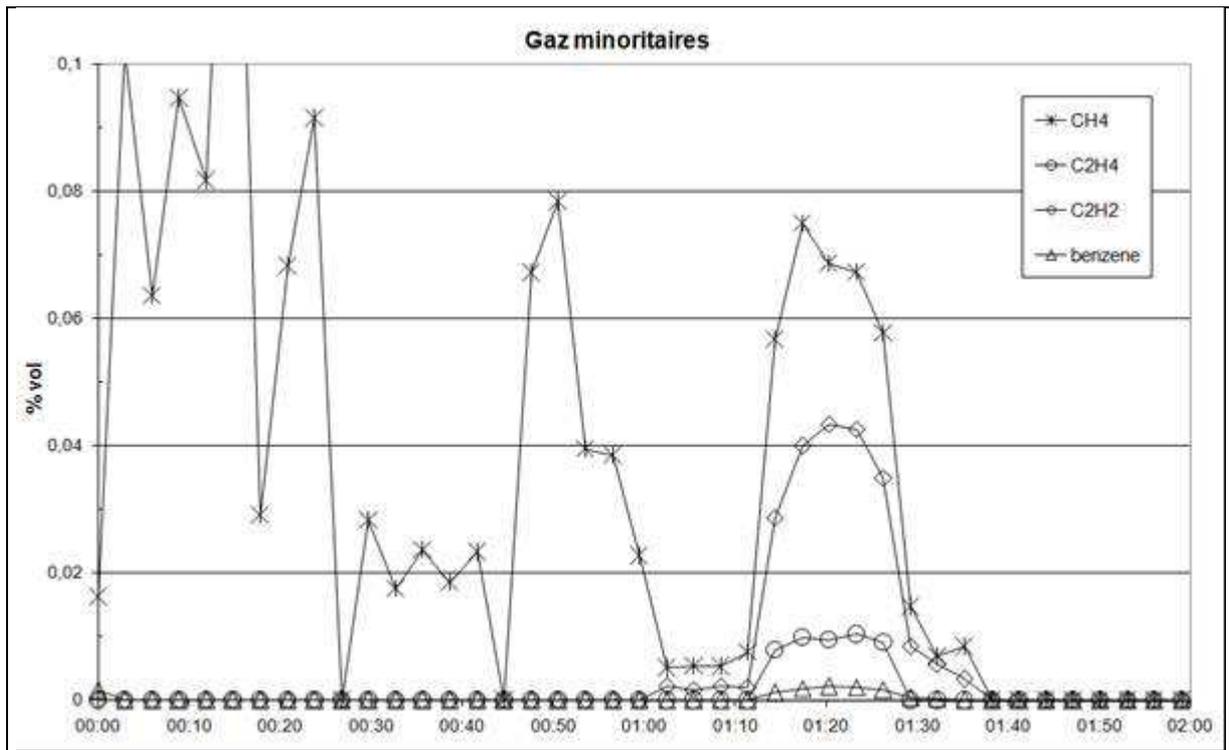


Figure IV-15 : Evolution de la teneur en gaz mineurs des gaz durant l'essai, obtenu par chromatographie.

IV - 1 - 1 - 3 - 4 - Les prélèvements

Les prélèvements effectués durant l'essai par sondes SPA ont été analysés par chromatographie et nous donnent la teneur en pourcentages volumiques pour des hydrocarbures légers :

- Benzène (C₆H₆) : 9,0 ppm vol ou 31,2 mg.Nm⁻³.
- Toluène (C₇H₆) : 0,59 ppm ou 2,4 mg.Nm⁻³.
- Naphtalène (C₁₀H₈) : non détecté.

De nouveaux prélèvements sont faits après l'essai et à l'ouverture du four :

- Les électrodes en graphite sont récupérées et pesées afin de connaître la consommation en carbone provenant de celles-ci et pouvoir ensuite déterminer le bilan matière pour cet élément. Cela nous donne 209,42 g pour la cathode et 207,14 g pour l'anode, soit une consommation en carbone de 13,4 g.
- Les résidus présents sur le bain de verre et proches des parois froides, sont prélevés et pesés. Ils entreront dans le bilan avec une composition estimée voisine de celle du

charbon de bois, c'est à dire à 80 % de carbone ([Claudel, 1845](#)). A l'ouverture du four on récupère 64 g de résidus carbonés contre les parois refroidies (cf. Figure IV-16).

- Les poussières et les suies qui se déposent en fine pellicule grise et sèche sur l'ensemble des parois du circuit de refroidissement (cf. Figure IV-17) sont elles aussi récupérées, dans la mesure du possible, sur les tuyaux du circuit de refroidissement et le filtre à poussière, mais leur prélèvement reste incomplet. Les quantités récupérables étant très faibles, avec seulement 5 g pour cet essai, nous les considérerons comme négligeables. Elles ne rentreront pas en compte dans nos bilans.

Pour le bilan matière nous avons également besoin de la quantité précise de biomasse que nous avons injectée. Pour cela nous vidons le distributeur hors du réacteur. On récupère ainsi 73 g de biomasse, en considérant qu'il reste 7 g de biomasse dans le distributeur à cause du « hold-up » (matière en rétention dans le distributeur), nous pouvons dire qu'il reste 80 g sur les 800 g de départ, nous avons donc injecté 720 g de biomasse.



Figure IV-16 : Photographie du creuset en fin d'essai et des résidus carbonés à la surface.



Figure IV-17 : Photographie du dépôt retrouvé sur les parois du circuit de refroidissement.

IV - 1 - 2 - Résultats des mesures sur les essais de gazéification en continu

Tous les essais présentés dans le Tableau IV-1 sont menés de façon similaire à celui que nous venons de décrire. Nous pouvons donc présenter les températures mesurées, les paramètres électriques, les résultats des mesures sur les gaz et des prélèvements pour chacun d'entre eux.

IV - 1 - 2 - 1 - Les résultats des mesures sur les gaz

Sur l'ensemble des essais effectués nous avons pu mesurer la teneur en CO et CO₂ grâce à l'infrarouge ; les résultats de ces mesures se retrouvent dans les Tableau IV-2 et Tableau IV-3. Cependant l'absence de renseignements sur les pourcentages volumiques d'hydrogène, d'azote et d'oxygène rend difficile l'exploitation de ces seules mesures pour des bilans complets et pour analyser la réaction de gazéification.

Essais		N°2	N°3	N°5	N°6	N°7	N°9	N°10
Débit d'argon (NL.min ⁻¹)		61	70	70	62,5	62,5	62,5	62,5
Durée d'injection (min)		79	60	41	65	60	78	49
Mesure IR (%vol)	CO	9,8	8,0	12,2	14,1	16,1	13,9	18,1
	CO ₂	1,1	0,8	0,5	1,1	0,8	0,5	0,5
Tableau IV-2 : Résultats des prélèvements de gaz en continu et par sondes SPA sur les essais sans micro-GC.								

En revanche, sur les essais N°1, 4, 8 et 11, les mesures au micro-GC qui sont reportées au Tableau IV-3 nous donnent toutes les données nécessaires à l'exploitation des essais. Les données issues des analyses des sondes SPA sont également reportées sur ce tableau. Il s'agit de prélèvements ponctuels effectués durant les essais et non pas de valeurs moyennes. Ils nous donnent toutefois une indication sur les teneurs en molécules lourdes (C₂ à C₁₀) susceptibles d'être des précurseurs de goudrons.

Essais		N°1	N°4	N°8	N°11
Débit d'argon (NL.min ⁻¹)		70	69,5	62,5	62,5
Durée d'injection (min)		47	50	70	49
Mesure IR (% vol)	CO	9,0	12,2	14,4	18,1
	CO ₂	1,3	0,3	0,8	0,5
Mesure μ -GC (% vol)	CO	6,7	7,9	11,6	12,0
	CO ₂	0,9	0,2	0,5	0,3
	H ₂	8,0	8,6	12,2	14,4
	CH ₄	0,13	0,03	0,01	0,01
	C ₂ H ₄	0,02	0	0	0,013
	C ₂ H ₂	0,05	0,02	0,002	0,005
	C ₃ H ₈	0	0	0	0
	C ₆ H ₆	0,005	0	0	0,001
	C ₇ H ₈	0,0004	0	0	0
	N ₂	3,7	3	5	4,5
	O ₂	0,5	0,4	0,89	0,84
	H ₂ O	1,1	1	0,8	0,7
	Ar (calculé)	78,9	78,9	70,6	68,7
Analyses sondes SPA (mg/Nm ³)	C ₆ H ₆	31,2	30,1	1,2	3,7
	C ₇ H ₈	2,4	1,4	0,1	0,6
	C ₁₀ H ₈	Non mesuré*	3,8	0,4	0,7
	C ₂ H ₄ O ₂	/	/	1,2	1,2
Tableau IV-3 : Résultats des prélèvements de gaz en continu et par sondes SPA sur les essais avec micro-GC.					

* Problème de pollution dans la colonne de chromatographie.

Une première approche de ces résultats nous permet de remarquer que les taux de CO et H₂, mesurés avec les deux méthodes, augmentent avec la température. A l'inverse, les autres composés formés lors de la gazéification semblent tous suivre une même tendance : une diminution avec la hausse des températures.

*IV - 1 - 2 - 2 - Les résultats des prélèvements**IV - 1 - 2 - 2 - 1 - Les résidus solides carbonés*

Après chaque essai les résidus solides prélevés sont pesés, les masses obtenues sont reportées au Tableau IV-4 avec les masses de biomasse injectées lors de chaque essai.

Essais	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8	N°9	N°10	N°11
Configuration du four	Sans réfractaires					Avec réfractaires					
Masse de biomasse anhydre (g)	546	1014	414	662	403	1275	1392	1406	1028	1382	1387
Masse de résidus solides (g)	52	70	58	64	53	11	29	24	8	15	10
Tableau IV-4 : Comparaison entre les masses de biomasse injectées et les masses de résidus solides retrouvés en fin de gazéification.											

La lecture de ce tableau nous permet de constater une nette diminution de la masse de résidus retrouvée lors des essais effectués avec les réfractaires, c'est à dire à des températures supérieures à 1200°C. Ce phénomène est aussi observable visuellement après chaque ouverture du four. Lors des essais de gazéification à « basses températures » (sans réfractaires) les résidus étaient nombreux et représentaient un volume conséquent à la surface du bain de verre comme on peut le voir sur la photographie de la Figure IV-18. Au contraire, lors des essais avec les réfractaires, aucun résidu n'était visible à la surface du verre (cf. Figure IV-19). Les seuls résidus trouvés lors de ces essais, se situaient dans les fentes d'observations prévues pour les hublots qui sont les seules zones encore non isolées du réacteur dans cette configuration.



Figure IV-18 : Photographie du bain de verre à l'ouverture du four après l'essai N°4.



Figure IV-19 : Photographie du bain de verre à l'ouverture du four après l'essai N°11.

IV - 1 - 2 - 2 - 2 - Les dépôts et les poussières

Une des observations majeures faites lors de tous les essais de gazéification réalisés concerne les gaz de procédés évacués et leur faible teneur en résidus et goudrons. En effet, tous les essais ont conduit à la formation, dans les gaz, d'une poussière que nous retrouvons en dépôts sur l'ensemble des parois du circuit de refroidissement avant le filtre à poussière et cela quelle que soit la configuration du réacteur.

L'aspect de ces poussières est toujours le même comme on peut le voir sur les photographies suivantes (cf. Figure IV-20 à Figure IV-23) : un fin dépôt, sec, grisâtre, qui se retire des parois et du filtre à l'aide d'un pinceau, sans adhérence aux parois. La masse de ces poussières est difficile à évaluer à cause de leur grande dispersion sur l'ensemble des parois du réacteur. Cependant, les prélèvements que nous avons effectués, en récoltant le maximum de matière, ne dépassaient pas les 8 g.

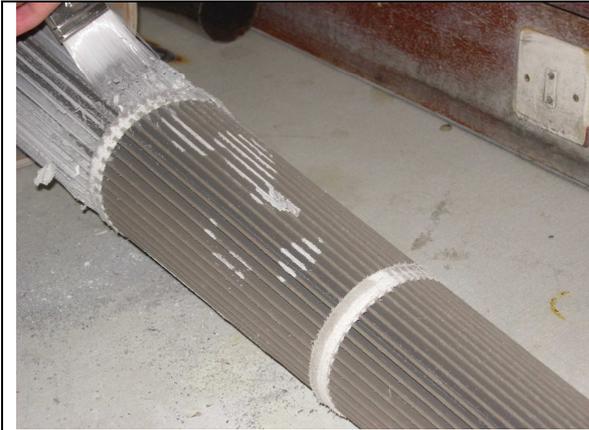


Figure IV-20 : Photographie du filtre à poussière du circuit de traitement des gaz après l'essai N°2.



Figure IV-21 : Photographie de l'intérieur du four (vue par en dessous de la voûte) après l'essai N°4.



Figure IV-22 : Photographie de l'intérieur des circuits de refroidissement après l'essai N°5.



Figure IV-23 : Photographie de l'intérieur des circuits de refroidissement après l'essai N°7, avec une partie nettoyée par un passage d'eau (partie basse).

Sur deux des prélèvements effectués, nous avons pu réaliser une analyse de leur composition via la société Socor. Les résultats de ces analyses se trouvent dans le Tableau IV-5 :

	Echantillon 1	Echantillon 2
Résultats exprimés sur le produit sec		
Cendres à 815°C	74,5 %	71,6 %
Azote total	< 0,1 %	< 0,1 %
Carbone	14,4 %	10 %
Hydrogène	< 0,01 %	< 0,01 %
Oxygène (calculé)	< 10,5 %	18,2 %
Minéralisation pour dosage halogène et soufre (analyse de deux composants en chromatographie ionique)		
Soufre total	870 mg.kg ⁻¹	700 mg.kg ⁻¹
Chlore total	810 mg.kg ⁻¹	590 mg.kg ⁻¹
Minéralisation par fusion alcaline		
Calcium	0,7 %	0,3 %
Potassium	0,7 %	0,7 %
Magnésium	< 0,1 %	< 0,1 %
Phosphore	< 0,1 %	< 0,1 %
Manganèse	< 0,1 %	< 0,1 %
Fer	< 0,1 %	< 0,1 %
Sodium	28,6 %	30,9 %
Silicium	5,0 %	5,9 %
Tableau IV-5 : Résultats des analyses sur les prélèvements de poussières dans le circuit de refroidissement des gaz.		

L'analyse de ces poussières révèle la présence de carbone, d'hydrogène et d'oxygène, (en provenance de la biomasse) représentant moins de 30 % de la masse du produit sec. Si on prend une masse maximum pour ces poussières de 10 g, cela nous donne environ 2 g de C, H et O issus de la biomasse. Ces 2 g représentent de 0,1 à 0,5 % de la masse de biomasse injectée. Ne connaissant pas cette masse de poussière avec précision pour tous les essais, nous négligerons cette quantité de biomasse dans nos bilans.

De même que le carbone et l'hydrogène, les traces des éléments Mg, P, Mn et Fe ne peuvent provenir que de la biomasse. Leur présence montre que la minéralité de la biomasse est en partie retrouvée dans les gaz de procédés, mais les faibles quantités laissent penser que le verre prend en charge la majorité des cendres issues de la biomasse.

Les autres éléments analysés tels que S, Cl, Ca, K, Na et Si ont pour origine le verre et son évaporation à haute température. Le verre perd de la matière et sa composition change au fil des essais. Ce qui devra être pris en compte pour un procédé industriel.

En revanche, nous n'avons dans ces analyses, aucune trace de goudrons ou molécules lourdes. Cela est confirmé par l'aspect visuel et physique des dépôts (grisâtres et secs) que les goudrons et suies rendraient noirs et collants.

Ces poussières nous permettent donc de constater l'absence de formation de goudrons lors de nos essais de gazéification, quelle que soit la température de l'enceinte (supérieure ou inférieure à 1200°C). Ceci est certainement dû à la présence de l'arc électrique qui permet un craquage efficace des molécules grâce aux températures extrêmes, y compris dans les gaz du ciel du four qui sont traversés par l'arc.

IV - 1 - 3 - Calculs des bilans matières et des rendements de conversion : exemple de l'essai N°1

L'essai N°4 est le seul essai que nous avons réalisé avec un déficit d'eau par rapport à la stœchiométrie de la réaction (8 % d'humidité de la biomasse). Par conséquent nous choisissons de détailler nos méthodes de calcul à partir d'un autre essai : l'essai N°1 qui lui est réalisé avec 28 % d'humidité pour la biomasse, ce qui est plus proche de la stœchiométrie de la réaction étudiée.

Les résultats exploités sont ceux obtenus grâce aux analyses par micro-GC, par sondes SPA et grâce aux prélèvements. La totalité des données dont nous disposons se présente comme suit :

- la masse de bois de hêtre injectée,
- l'humidité de ce bois,
- la perte de carbone des électrodes,
- la masse de résidus solides récupérés en fin d'essai,
- les mesures des pourcentages volumiques des différents gaz par le μ -GC,
- les résultats des analyses des sondes SPA.

D'une part, ces données nous permettent de calculer un bilan matière du procédé, en comparant les masses mesurées en entrée et en sortie du procédé. D'autre part, grâce aux analyses de gaz nous pouvons comparer la composition des gaz obtenue à celle attendue grâce à l'équation bilan théorique de la réaction de gazéification.

IV - 1 - 3 - 1 - Les hypothèses de travail

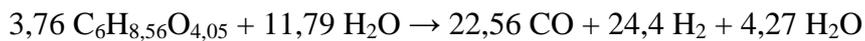
- l'ensemble du carbone injecté dans le procédé (biomasse et électrodes) se retrouve soit dans les gaz, soit dans le char, la masse de carbone que l'on pourrait retrouver dans le verre ou les poussières du circuit de refroidissement étant considérée comme négligeable,
- le carbone des électrodes participe aux réactions et entre dans la formation de CO+H₂ et consomme de l'eau ($C + H_2O \rightarrow CO + H_2$) (cf. Tableau I-8),
- le carbone retrouvé dans le char ne participe pas à la formation de CO+H₂, et donc ne consomme pas d'eau.

IV - 1 - 3 - 2 - Les éléments en entrée du procédé

Les calculs doivent nous permettre de connaître en premier lieu la masse des composés produits entrant dans le réacteur : la biomasse, son humidité et le carbone des électrodes. Soit pour l'essai N°1 :

- 1) $m_{\text{biomasse injectée}} = 758 \text{ g à } 28\% \text{ d'humidité}$
 $= 546,76 \text{ g de } C_6H_{8,56}O_{4,05} \text{ (3,76 moles)}$
 $+ 212,24 \text{ g } H_2O \text{ (11,8 moles)}$
- 2) $m_C \text{ électrodes} = 19,4 \text{ g (1,62 moles)}$

Grâce à ces données nous pouvons calculer une quantité attendue pour les gaz à partir de la réaction de gazéification théorique : $C_6H_{8,56}O_{4,05} + 2 H_2O \rightarrow 6 CO + 6,25 H_2 (+ 0,25 O_2)$, qui devient :



De plus nous connaissons la masse de char retrouvée, qui ne participe pas à la formation de C et H : $m_C \text{ char} = 41,6 \text{ g (3,47 moles)}$.

Donc théoriquement dans les gaz nous retrouvons :

$$n_C \text{ gaz théorique} = n_{CO} + n_C \text{ électrodes} - n_C \text{ char} = 20,71 \text{ moles}$$

$$n_H \text{ gaz théorique} = n_{H_2} + n_C \text{ électrodes} - n_C \text{ char} = 21,65 \text{ moles}$$

$$n_{H_2O} \text{ théorique} = n_{H_2O} - n_C \text{ électrodes} + n_C \text{ char} = 6,12 \text{ moles}$$

IV - 1 - 3 - 3 - Les éléments à la sortie du procédé

Nous obtenons dans un deuxième temps la masse des éléments en sortie du procédé, à savoir dans le char et dans les gaz :

- 1) $m_{C \text{ char}} = 41,6 \text{ g}$ (3,47 moles)
- 2) m et nombres de moles des gaz :

Les mesures de gaz au μ -GC donnent les résultats suivants (cf. Tableau IV-6) :

	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	H ₂ O
%vol	6,7	0,9	8,01	0,13	3,7	0,5	0,02	0,05	0	0,005	0,0004	1,07

Tableau IV-6 : Résultats des mesures par micro-GC pour l'essai N°1.

Ces pourcentages volumiques représentent la totalité des gaz de procédés, uniquement dilués par l'argon qui représente par conséquent le complément à la somme de ces gaz pour atteindre les 100 %. D'où un pourcentage calculé comme suit :

$$\% \text{vol Ar} = 100 - (\% \text{vol gaz}) = 78,91 \%$$

Etant donné que nous connaissons le débit d'argon injecté dans le procédé et la durée d'injection, cela nous donne une base fiable pour calculer le débit, la masse et le nombre de moles des autres gaz en sortie :

Avec débit Ar = 70 NL.min⁻¹, et une durée d'injection de 47 minutes,

$$\text{le volume total } V_t = (100 * 70 / 78,91) * 47 = 4169 \text{ NL}$$

$$\text{d'où } V_{CO} = V_t * 6,7 / 100$$

$$\text{et } n_{CO} = V_{CO} / 22,414 = (V_t * 6,7 / 100) / 22,414 = 12,46 \text{ moles}$$

Les résultats pour l'ensemble des gaz sont reportés dans le tableau suivant :

	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	N ₂	O ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₃ H ₈	C ₆ H ₆	C ₇ H ₈	H ₂ O
n_i	12,46	1,67	14,9	0,24	6,88	0,93	0,04	0,09	0	0,01	0	1,99

Tableau IV-7 : Résultats des mesures par micro-GC pour l'essai N°1.

Pour les éléments qui nous intéressent nous avons donc la possibilité d'en calculer les quantités :

$$n_{C \text{ gaz}} = 12,46 + 1,67 + 0,24 + 2 * 0,04 + 2 * 0,09 + 6 * 0,01 = 14,7 \text{ moles de C}$$

$$n_{H \text{ gaz}} = 14,9 + 4 * 0,24 + 4 * 0,04 + 2 * 0,09 + 6 * 0,01 = 16,26 \text{ moles de H}$$

IV - 1 - 3 - 4 - Bilan carbone

L'hypothèse choisie est telle que l'on considère que l'ensemble du carbone issu de la biomasse se retrouve dans le char et dans les gaz, ce qui nous permet de réaliser un bilan carbone grâce aux masses de biomasse anhydre et de char qui sont connues précisément. Le bilan carbone pour l'essai N°1 est donc :

$$\begin{aligned} \text{Bilan C} &= m_{\text{C gaz}} / m_{\text{C biomasse anhydre}} \\ &= (m_{\text{C biomasse anhydre}} - m_{\text{C char}}) / m_{\text{C biomasse anhydre}} \\ &= 84,6 \% \end{aligned}$$

IV - 1 - 3 - 5 - Rendements

Il s'agit de comparer les quantités de matières attendues théoriquement avec les quantités réellement produites expérimentalement. Pour l'essai N°1 nous avons donc les résultats suivants :

$$\begin{aligned} n_{\text{C gaz expérimental}} / n_{\text{C gaz théorique}} * 100 &= 78 \% \\ n_{\text{H gaz expérimental}} / n_{\text{H gaz théorique}} * 100 &= 79,6 \% \\ n_{\text{H}_2\text{O expérimental}} / n_{\text{H}_2\text{O théorique}} * 100 &= 32 \% \end{aligned}$$

IV - 1 - 3 - 6 - Bilan matière global

Les hypothèses émises ci-dessus (cf. IV - 1 - 3 - 1 -) nous permettent de comparer les masses des éléments entrants et sortants pour réaliser un bilan matière complet. Celui-ci, en considérant que toute la masse de la biomasse doit se retrouver dans les gaz et les résidus solides, nous permet de vérifier l'efficacité de nos prélèvements et mesures. Pour l'essai N°1, les résultats sont les suivants :

$$\begin{aligned} \text{Bilan masse} &= m_{\text{des sortants}} / m_{\text{des entrants}} \\ &= (m_{\text{gaz}} + m_{\text{char}}) / (m_{\text{biomasse humide}} + m_{\text{C électrodes}}) \\ &= 66,9 \% \end{aligned}$$

IV - 1 - 4 - Résultats des calculs et interprétations pour les essais avec micro-GC

Des calculs similaires à ceux détaillés ci-dessus ont été effectués pour les trois autres essais pour lesquels les mesures de gaz ont été faites avec le micro-GC. Les résultats sont reportés et discutés dans les paragraphes suivants.

IV - 1 - 4 - 1 - Bilans carbone

Essais	N°1	N°4	N°8	N°11
Configurations	Sans réfractaire		Avec réfractaires	
Températures (C°)	650	870	1400	1600
Bilan C (%)	84,6	84,4	97,2	98,8
Tableau IV-8 : Bilans carbone pour les essais avec micro-GC.				

Les résultats présentés au Tableau IV-8 nous permettent de comparer la quantité de carbone que nous retrouvons dans les gaz avec la quantité de carbone apportée par la biomasse. Les essais sont classés par niveau croissant de température (respectivement 650, 870, 1400 et 1600°C) et nous voyons que le taux de carbone retrouvé dans les gaz augmente de façon générale avec la température.

Les essais 1 et 4 présentent un bilan carbone similaire avec environ 84 % du carbone de la biomasse qui se retrouve dans les gaz, donc 16 % du carbone est perdu pour la production de gaz et se retrouve dans le résidu solide. Ce taux de conversion montre l'efficacité de l'arc électrique pour parvenir à gazéifier la biomasse. Cependant, ces deux essais se déroulant sans réfractaires nous pouvons dire que la zone froide, proche des parois refroidies par eau du four « piège » des particules de biomasse, les empêchant ainsi de réagir à haute température (supérieure à 1200°C). Ces particules, soumises à des températures de l'ordre de 400 à 600°C, ne subissent qu'une pyrolyse et forment alors les résidus carbonés que l'on retrouve à l'ouverture du four.

En revanche, lors des essais de gazéification avec réfractaires, c'est à dire les cas 8 et 11, le pourcentage de carbone de la biomasse retrouvé dans les gaz est beaucoup plus élevé dépassant les 97 %. Il n'y a plus de zones froides, le ciel du four est homogène avec des températures de 1400 ou 1600°C selon l'essai. Par conséquent l'ensemble de la biomasse est soumis à la gazéification et il n'y a pas de perte de matière pour la formation de gaz. De plus ces résultats indiquent une amélioration de la gazéification avec l'augmentation de la température, au-delà de 1200°C.

Une température élevée permet donc une gazéification efficace de la biomasse, et l'homogénéité de la température du ciel du four est un facteur essentiel garantissant un traitement thermique complet à l'ensemble de la biomasse.

IV - 1 - 4 - 2 - Rendements de conversions sur les essais de gazéification en continu

Essais	N°1	N°4	N°8	N°11
Configurations	Sans réfractaires		Avec réfractaires	
Températures (°C)	650	870	1400	1600
Rdt C (%)	78	74	57	41
Rdt H (%)	79,6	74	57	46
Tableau IV-9 : Rendements en C et H pour les essais avec micro-GC.				

Avec ces calculs de rendements nous comparons les résultats de gazéification théoriques et expérimentaux (cf. Tableau IV-9).

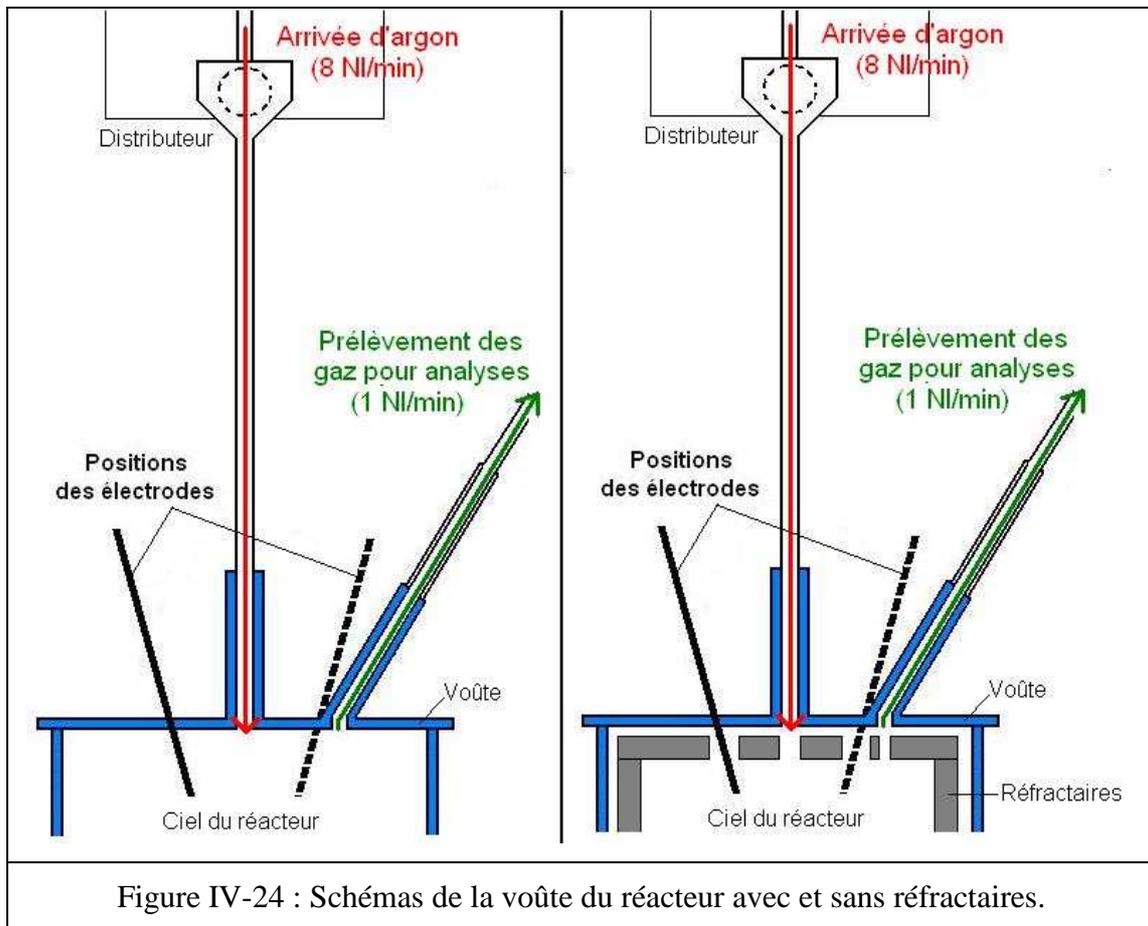
Les premières constatations sur ces résultats sont les suivantes :

- les rendements n'atteignent pas 100 %,
- les rendements en C et H pour un même essai sont très proches,
- les rendements des essais avec les réfractaires semblent moins bons que ceux des essais 1 et 4.

Cela pourrait s'expliquer par une mauvaise conversion de la biomasse en gaz d'intérêt. Or, nous l'avons vu grâce au bilan carbone ci-dessus, la conversion est quasi-complète entre 84 et 99 %. Le manque de matière dans les gaz de prélèvement s'explique alors autrement. L'hypothèse que nous avançons pour ces résultats est une dilution trop importante de ces derniers par l'argon de balayage du procédé.

En effet, afin d'éviter tout bouchage de l'injection de biomasse nous avons ajouté un débit continu d'argon pour aider à la distribution des particules (cf. Figure IV-24). Cette entrée d'argon avec un débit de 8 NL.min⁻¹ se situe à quelques centimètres seulement de la prise d'échantillon pour l'analyse des gaz. Cet argon, ajouté aux 50 à 62 NL.min⁻¹ qui circulent en permanence dans le réacteur, vient directement diluer les gaz prélevés pour analyse. Par conséquent les quantités détectées sont plus faibles dans les gaz de prélèvement que dans les gaz en sortie de procédé.

Et ceci est d'autant plus vrai lorsque l'on met en place les réfractaires (cf. Figure IV-24). Ceci crée une zone tampon entre le point de prélèvement et le ciel du four où la dilution à l'argon due à l'injection de celui-ci à la sortie de la biomasse est encore plus importante. Ce qui peut expliquer que les rendements trouvés pour les essais 8 et 11 soient de 57 et 41-46 % alors que le bilan carbone est lui proche des 98 %.



Les rendements en carbone et hydrogène pour les essais 1, 4 et 8 sont identiques entre eux, ce qui correspond à l'équation bilan de la réaction de gazéification ; en revanche pour l'essai 11 conduit à 1600°C le rendement hydrogène est nettement supérieur au rendement carbone : mais nous ne savons pas l'expliquer.

Néanmoins, nous pouvons conclure de ces rendements que les hautes températures de l'arc électrique permettent bien d'obtenir une réaction de gazéification proche de l'équation théorique.

IV - 1 - 4 - 3 - Bilans matières sur les essais de gazéification en continu

Essais	N°1	N°4	N°8	N°11
Configurations	Sans réfractaires		Avec réfractaires	
Températures (°C)	650	870	1400	1600
Bilan matière (%)	66,9	89,6	54,3	39,7

Tableau IV-10 : Calculs des bilans matières pour les essais avec micro-GC.

Pour effectuer ce bilan matière nous utilisons la masse de gaz calculée à partir des mesures effectuées par prélèvement. Nous constatons, comme pour les calculs de rendement, un manque de matière. Et celui-ci s'accroît avec l'installation des réfractaires dans le réacteur (cf. Tableau IV-10).

Nous pensons que l'hypothèse émise au paragraphe IV - 1 - 4 - 2 - est valable dans ce cas également puisque les résultats utilisés proviennent des mêmes analyses. Le prélèvement de gaz n'est pas représentatif des gaz de procédé, la dilution par l'argon est trop importante et cela ne nous permet pas d'effectuer un bilan matière correct à partir des mesures de gaz.

IV - 1 - 5 - Analyses des molécules précurseurs de goudrons (sondes SPA)

Les prélèvements par sondes SPA effectués durant les essais 1, 4, 8 et 11 ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse et les résultats obtenus sont reportés au Tableau IV-11 :

Essais		1	4	8	11
Analyses sondes SPA (mg.Nm ⁻³)	C ₆ H ₆	31,2	30,1	1,2	3,7
	C ₇ H ₈	2,4	1,4	0,1	0,6
	C ₁₀ H ₈	Non mesuré*	3,8	0,4	0,7

Tableau IV-11 : Résultats des analyses des sondes SPA.

* Problème de pollution dans la colonne de chromatographie.

Les trois molécules détectées par chromatographie sont de longues chaînes hydrocarbonées par rapport aux molécules d'intérêt que nous souhaitons obtenir. Cependant, seul le naphthalène (C₁₀H₈) peut être considéré comme un goudron. Le toluène et le benzène

ne sont, pour nous, que des éléments précurseurs de goudrons, c'est à dire dont la condensation peut mener à la formation de goudrons en cas de refroidissement des gaz.

Les quantités détectées sont faibles, de l'ordre de la dizaine de mg.Nm^{-3} , par rapport à d'autres procédés de gazéification qui peuvent produire de 100 mg.Nm^{-3} à 1 g.Nm^{-3} , comme c'est le cas pour les gazéificateurs à lits fixes (cf. XVI - 1 - et XVI - 2 -).

De plus, même si les prélèvements effectués sont ponctuels et peu représentatifs de l'ensemble des essais, une tendance se dégage de l'observation des résultats : la quantité des molécules en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ formées diminue fortement avec la mise en place des réfractaires dans le réacteur.

Par conséquent ces prélèvements nous permettent de confirmer l'absence de molécules lourdes ($\text{C}_{10}\text{-C}_{20}$) dans les gaz de procédé, et de goudrons. Les molécules en $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ peuvent être le fruit d'un craquage incomplet de la biomasse ou bien de la recondensation dans le ciel du four de molécules plus légères. Dans les deux cas, l'ajout des réfractaires et la montée en température du ciel de four au-delà de 1200°C permettent d'en éliminer la production de façon quasi-totale.

L'arc électrique par ses températures extrêmes permet un craquage efficace de la biomasse et évite la formation des goudrons. L'homogénéité du ciel du four dans des gammes de températures élevées (supérieures à 1200°C) permet d'améliorer la gazéification et d'éviter les phénomènes de recondensation afin d'obtenir un gaz de synthèse propre.

IV - 1 - 6 - Les essais sans mesures de gaz par micro-GC

Les essais effectués sans le chromatographe pour l'analyse des gaz, ne permettent pas d'effectuer les calculs sur les rendements afin de comparer l'équation bilan théorique avec la réalité du procédé, car nous ne pouvons estimer le pourcentage volumique d'hydrogène avec précision.

En revanche, pour tous ces essais nous connaissons les masses injectées et les masses de résidus solides récupérées, nous permettant de calculer un bilan carbone que nous présentons au Tableau IV-12.

Essais	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6	N°7	N°8	N°9	N°10	N°11
Configurations	Sans réfractaires					Avec réfractaires					
Températures (°C)	650	730	850	870	910	1200	1300	1400	1400	1500	1600
Bilan C (%)	84,6	88,9	77,4	84,4	78,8	98,6	96,6	97,2	98,7	98,2	98,8
Tableau IV-12 : Calculs des bilans carbone pour tous les essais.											

Les essais 1 à 5 sont des essais menés sans réfractaires alors que les suivants se font avec des températures supérieures à 1200°C et un ciel de four homogène. Nous remarquons une nette différence entre les deux configurations avec un bilan carbone moyen qui passe de 83 à 98 %.

Cela confirme la tendance observée pour les essais avec micro-GC : la conversion de la biomasse en gaz d'intérêt est favorisée par les hautes températures et un ciel de four homogène.

IV - 1 - 7 - Les analyses chimiques du bain de verre

Les analyses, d'une part du verre initial, d'autre part d'un échantillon prélevé après les essais à la surface du verre solidifié dans le creuset, ont été effectuées. Les résultats sont confrontés dans le Tableau IV-13 d'une part à la composition du réfractaire, d'autre part aux masses de minéraux introduits par la biomasse au cours des essais dans le four garni de réfractaire.

Sur l'ensemble des essais on peut estimer avoir introduit environ 30 g de cendres, ce qui, compte tenu de leur composition, correspond à 2,1 g de Si, 1,1 g de Fe, etc. soit des quantités d'éléments très faibles comparées aux masses de minéraux constituant le verre qui s'évaluent en kg. Il n'est donc pas possible de conclure définitivement sur l'incorporation des cendres dans le verre.

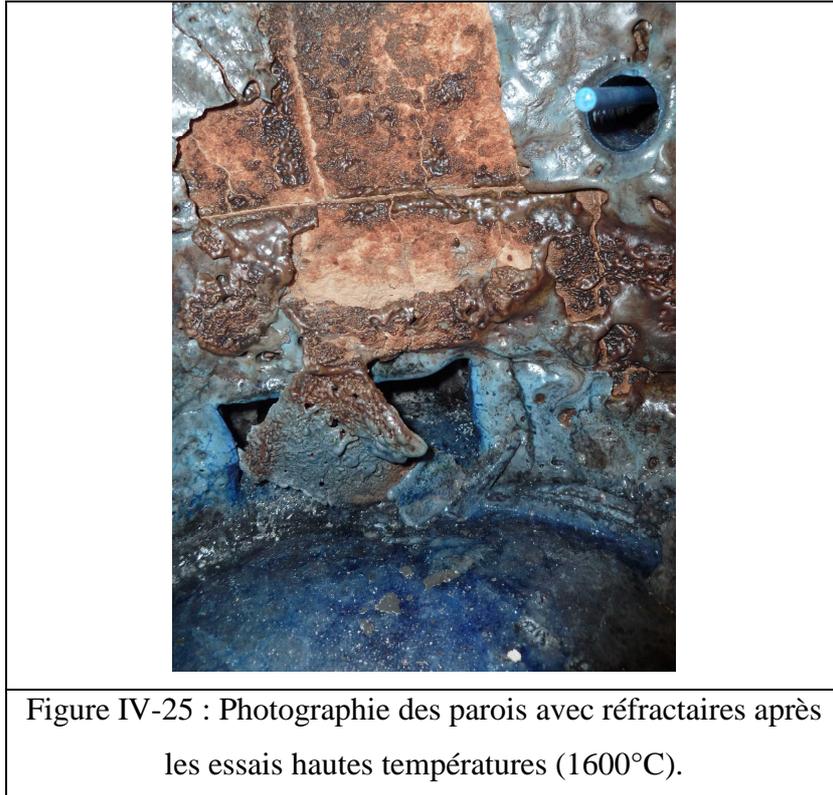
minéraux contenus dans la biomasse introduite	En g pour ~ 30 g de cendres introduits		Composition du verre initial	Composition du réfractaire	Composition du verre final
		Al ₂ O ₃		60 %	3,51 %
Si	2,1	SiO ₂	66 %	37 %	80,25 %
Fe	1,1	Fe ₂ O ₃		0,8 %	
		TiO ₂		0,6 %	
Ca	9,4	CaO	6 %	0,4 %	5,86 %
Mg	2,7	MgO			0,17 %
Na	0,2	Na ₂ O	27 %	0,9 %	9,8 %
K	7,5	K ₂ O			0,16 %
		NiO	0,75 %		
		Co ₃ O ₄	0,25 %		
S	2,7				
Cl	1,5				
P	0,8	P ₂ O ₅			
Mn	1,9	MnO ₂			

Tableau IV-13 : Composition chimiques du bain de verre avant et après gazéification, comparaison avec le réfractaire et les cendres issues de la biomasse (composition en pourcentage massique).

Toutefois il est manifeste que le verre s'est enrichi en Al et Si. Il est probable que cela résulte de la fusion superficielle du réfractaire (cf. Figure IV-25) qui s'est écoulé dans le creuset.

Co et Ni semblent avoir disparu du verre. Sachant que l'échantillon analysé a été prélevé à la surface du verre, on peut supposer que, compte tenu du potentiel chimique très réducteur à la surface du bain, les oxydes de cobalt et de nickel ont été réduits et que le cobalt et le nickel ont, par gravité, coulé dans la profondeur du bain.

Le verre s'est appauvri en oxyde de sodium. Cela est dû à son évaporation causée par la haute température sous l'arc électrique.



IV - 2 - La gazéification de particules centimétriques (billes de hêtre)

Les hautes températures atteintes dans le réacteur de gazéification nous permettent une gazéification complète des particules de hêtre injectées en continu. Ces particules ont une taille comprise entre 4 et 9 mm et nécessitent une préparation particulière. Un des objectifs de ces travaux consiste à utiliser les hautes températures pour parvenir à la gazéification de particules de l'ordre du centimètre, comme par exemple des plaquettes forestières. Cela permettrait de réduire grandement le coût de la préparation de la biomasse dans un procédé à échelle industrielle.

Pour avoir une bonne reproductibilité (et pouvoir tenter une modélisation) nous avons réalisé les expériences suivantes avec des billes de hêtre de taille centimétrique.

Les billes sont plongées directement dans l'atmosphère chaude du four. Nous laissons en marche l'arc électrique pour maintenir un chauffage constant. Le souffle de l'arc balaye souvent les billes qui se retrouvent contre les parois froides du four et hors de notre champ d'observation. Mais lorsque la bille reste au milieu du réacteur nous pouvons alors observer et filmer l'ensemble de la réaction. L'étude des films nous donne alors des indications sur la façon dont se comporte la bille dans le réacteur et sur son temps de séjour.

IV - 2 - 1 - Comportement des billes dans le réacteur

Toutes les billes que nous avons pu suivre sont restées à la surface du bain de verre. Celui-ci semble visqueux et permet à la bille de s'enfoncer légèrement, la maintenant en place dans la zone chaude (cf. Figure IV-26). De ce fait, la bille a tout le temps nécessaire à sa gazéification en zone chaude.



Nous observons également que la dégradation ne se passe pas de la même façon en fonction des billes et de leur localisation. Lorsque la bille se trouve directement sous l'arc, la réaction se fait principalement par la partie supérieure de la bille (cf. Figure IV-27). A l'inverse, lorsque la bille s'éloigne de la partie chaude, la bille semble réagir principalement par la partie en contact avec le verre (cf. Figure IV-28).



Ces observations semblent indiquer l'importance des sources d'énergies en fonction de la position de la bille dans le réacteur. Le plasma d'arc, qui chauffe l'atmosphère à une

température moyenne apporte suffisamment d'énergie à la bille dans sa partie supérieure grâce à son rayonnement dans la partie médiane du réacteur. Le verre quant à lui, chauffé par le plasma à des températures proches de 1450°C (cf. Figure IV-5), restitue de l'énergie par contact à la partie inférieure de la bille dans les zones où l'arc électrique ne rayonne pas suffisamment.

IV - 2 - 2 - Temps de séjour et vitesse de réaction

En moyenne, dans les conditions de l'expérience, les billes de 18 mm de diamètre (et de 2,2 g en moyenne) restent visibles deux à trois minutes à la surface du bain de verre. On considère que la disparition progressive de la matière est due à la gazéification. Donc en trois minutes le front de gazéification, d'une température minimum de 1200°C, atteint le centre de la bille. Autrement dit, le front de gazéification à 1200°C, parcourt en moyenne 1 mm en 20 secondes. Soit une vitesse moyenne de réchauffement de 60°C.s⁻¹.

Cette vitesse de réchauffement est à comparer avec les chiffres de la littérature qui nous donnent une vitesse pour la pyrolyse flash de 50°C.s⁻¹ ([Couhert, 2007](#)).

IV - 2 - 3 - Mesure de la température interne de la bille

Au cours des essais nous avons pu insérer un thermocouple de type B dans des billes de hêtre de 18 mm de diamètre. Un trou est pratiqué jusqu'au centre de chaque bille afin que le thermocouple arrive au cœur de la particule. Ceci dans le but d'évaluer la montée en température de la bille.

Pour introduire la bille dans le réacteur, celui-ci doit être ouvert, avec toutefois un minimum d'entrée d'air pour ne pas entraîner la combustion de la bille. Mais pour cela nous ne pouvons garder l'arc électrique en fonctionnement. Par conséquent, la bille sera placée au contact du verre chaud immédiatement après coupure de l'arc et nous observerons sa montée en température avec le verre comme seule source d'énergie.

Entre chaque essai l'arc est réamorcé afin de réchauffer le verre. La mesure de la température de la surface du verre à chaque coupure nous donne une valeur autour de 1400°C avant chaque essai. La courbe de la température interne de la bille obtenue grâce au thermocouple lors de l'un de ces essais est représentée sur la Figure IV-29.

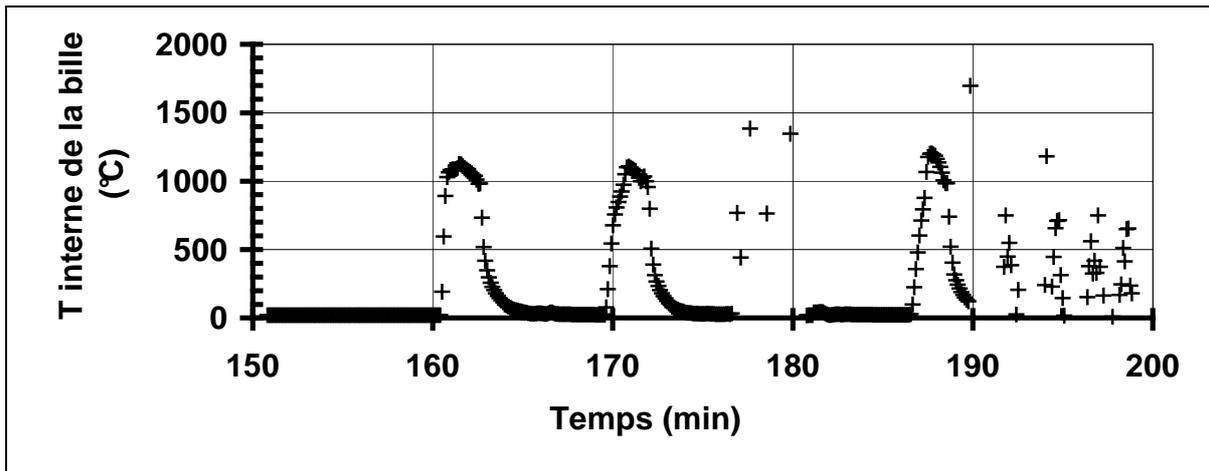


Figure IV-29 : Evolution de la température dans les billes de bois mises en contact avec le verre chaud.

Les trois essais présentés sur ces courbes montrent une allure similaire. La montée en température prend entre 60 et 90 secondes et la température se maintient très peu de temps à son niveau maximum. Cependant, à chacune des tentatives, une fois la température maximale atteinte au cœur de l'échantillon celui-ci se détache rapidement du thermocouple nous obligeant à sortir celui-ci de la zone chaude afin de ne pas l'endommager. Donc, seule la partie concernant la montée en température de la bille est exploitable.

Afin de mieux analyser cette élévation de température au cœur de la bille la Figure IV-30 représente en détail les résultats d'un seul test.

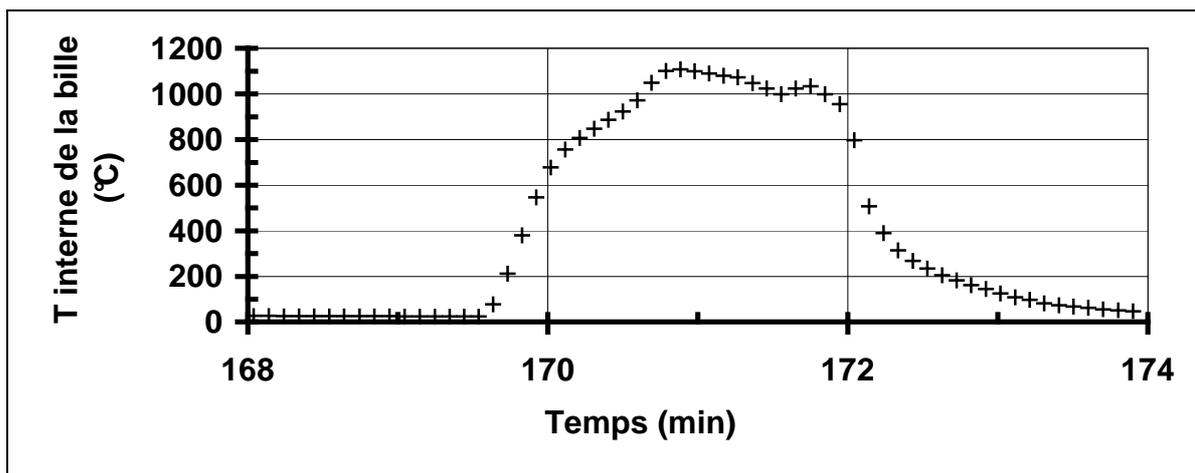


Figure IV-30 : Détail de l'évolution de la température dans une bille de bois mise en contact avec le verre chaud.

Sur cette courbe nous pouvons constater que la montée en température est progressive, avec une diminution de la vitesse de montée en température vers 700°C.

La température maximum de 1100°C est atteinte en une minute, ensuite le cœur de la bille reste chaud et la température diminue lentement. Le temps nécessaire pour atteindre 1100°C varie entre 60 et 90 secondes. Au cours de cet essai, le détachement entre la bille et le thermocouple intervient environ à 171,5 minutes, ensuite la diminution rapide de la température vient du retrait du thermocouple de la zone chaude.

Au moment où la bille se détache, celle-ci n'a pas complètement disparue, elle a perdu environ 50 % de son diamètre. On peut donc supposer que la réaction de gazéification n'est pas terminée à ce moment et que la température du cœur est encore maintenue autour de la valeur maximale pour compléter la réaction.

Il faut aussi ajouter à ces observations le fait que le bain de verre n'étant plus chauffé par aucune source d'énergie, sa température diminue elle aussi rapidement. Si ce dernier était maintenu chaud durant tout le test il est probable que la température atteinte par le cœur de la bille serait plus élevée et que nous ne constaterions pas de diminution de la température au cœur.

Ces tests nous permettent de confirmer que les transferts thermiques au sein d'une bille de bois de taille centimétrique sont relativement longs (de l'ordre de la minute). Ces transferts sont dans notre cas le facteur limitant de la gazéification par rapport aux réactions chimiques qui elles, peuvent être considérées comme instantanées.

IV - 2 - 4 - Conclusions sur les essais de gazéification de particules centimétriques

Ces essais de gazéification de particules centimétriques nous ont permis de comprendre plus facilement le rôle du bain de verre dans notre procédé. En effet, celui-ci, de par sa consistance visqueuse permet aux particules de « flotter » à sa surface et donc de rester en contact avec l'atmosphère chaude du four, voire directement avec l'arc électrique. Cela donne tout le temps nécessaire aux particules, même de grosse taille (supérieure à 10 mm) de réagir de façon complète. De plus, le verre utilisé, de par sa couleur sombre, absorbe une partie de l'énergie fournie par le plasma, puis la restitue. Le rayonnement du verre participe au maintien en température du ciel du four et donc diminue la consommation électrique de l'installation pour des températures élevées. Le contact du verre avec la particule restitue également une partie de l'énergie de l'arc électrique et participe à la gazéification de la biomasse.

Le temps de séjour observé, de 2 à 3 minutes, comparé avec la vitesse de réaction d'une pyrolyse flash, nous permet de nous situer au niveau des phénomènes microscopiques.

Nous pouvons dire que les transferts de chaleurs sont rapides dans les gammes de températures auxquelles nous travaillons. Cependant la disparition progressive de la bille nous pousse à penser que la chaleur ne pénètre pas uniformément dans la particule, laissant un noyau de biomasse plus froid. De plus les essais de montée en température au cœur des billes de bois nous confirment que la température maximale n'est atteinte qu'au bout de plusieurs dizaines de secondes. Cette hypothèse rejoint celle de ([Dupont, 2006](#)) qui parle de gazéification en régime thermique pour les particules centimétriques. Dans ce cas, les transferts de chaleurs sont limitants et le front de réaction qui se déplace dans la particule est infiniment fin, puisque la réaction est quasi-instantanée.

Ces observations peuvent être utiles pour le dimensionnement d'un réacteur à plus grande échelle. En effet, il ne s'agit pas de faire un réacteur avec un bain de verre de grand volume et un débit de biomasse inadapté. Il s'agit plutôt de créer un lit de verre de faible épaisseur, juste suffisant pour soutenir la biomasse, absorber la chaleur de l'arc et la restituer sans en emmagasiner une grande partie. Il s'agit aussi de créer un débit de biomasse respectant le temps de séjour des particules en fonction de leur taille afin de parvenir à une gazéification complète sans créer d'accumulations qui refroidiraient la zone encombrée et diminueraient le rendement de conversion.

IV - 3 - Les essais de gazéification en thermobalance

Le dispositif de thermobalance grande capacité de l'école des Mines d'Albi (cf. III - 5 -) nous permet de tester la gazéification haute température sur bain de verre en contrôlant la perte de masse d'un échantillon au cours du temps.

En fonction de la taille du creuset placé sur le fléau de la balance nous ne pouvons pas laisser tomber plus de 60 g de billes par essai. Par conséquent nous testerons la gazéification sur des lots de 30 g et 60 g afin de connaître l'effet du poids des échantillons. L'humidité des billes étant difficile à contrôler précisément nous garderons l'humidité naturelle de 8 % des billes pour tous les essais.

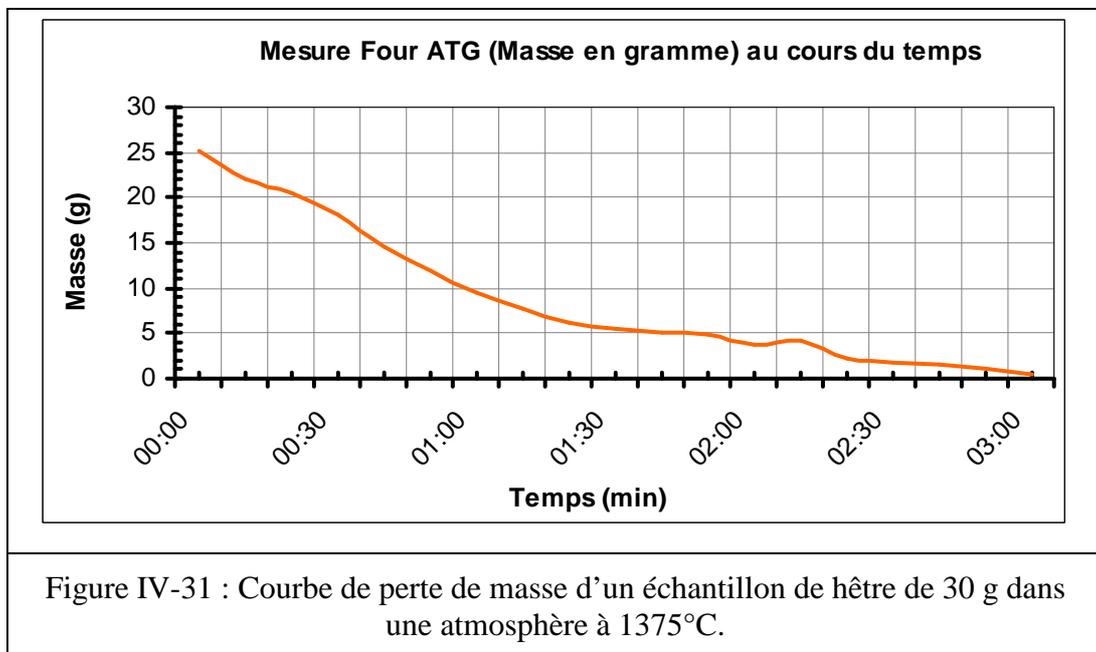
Les essais se répartissent donc selon les paramètres au Tableau IV-14 :

Essais	N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
Masse des échantillons (g)	30	30	30	60	60	60
Humidité de la biomasse (%)	8 %					
Atmosphère	Azote	Azote	Azote + 15 % eau	Azote	Azote	Azote + 15 % eau
Tableau IV-14 : Récapitulatif des essais sur les billes de hêtre de 18 mm.						

IV - 3 - 1 - Description des essais

Tous les essais se déroulent selon le protocole décrit au paragraphe III - 5 - 6 - . Les échantillons tombés dans le creuset placé sur le fléau avec le verre, arrivent ainsi directement dans une atmosphère chauffée à 1375°C. La balance détecte la masse arrivant sur le verre puis la perte de masse liée à la gazéification de la biomasse.

Pour l'ensemble des essais réalisés, quel que soit le poids de l'échantillon ou l'humidité de l'atmosphère la courbe de perte de masse obtenue a toujours la même allure :



Le graphique de la Figure IV-31 représente la perte de masse d'un échantillon de 30 g tombant dans le creuset avec une atmosphère à 1375°C. Toutes les courbes obtenues ont la

même allure. Nous observons une masse maximale de 5 g inférieure à la masse de l'échantillon initial. Cette différence peut provenir de plusieurs phénomènes :

- La température de l'atmosphère peut entraîner une volatilisation rapide des billes de hêtres et le gaz ainsi formé est susceptible de créer une couche de gaz entre le verre et la biomasse créant ainsi un phénomène semblable à la caléfaction de l'eau pendant 1 à 2 secondes. Ce temps pourrait être suffisant pour permettre à une masse non négligeable de se volatiliser avant que les billes arrivent sur le verre et que la masse correspondante soit détectée par la balance.
- La balance peut également avoir un temps de latence entre l'arrivée brutale des échantillons, l'amortissement du choc et l'enregistrement d'une masse stable. Ce temps peut être lui-aussi suffisant pour laisser une partie de la biomasse se volatiliser au contact de la chaleur.

Une fois la masse maximale atteinte, la perte de masse est immédiate et rapide. La pente de la courbe est la même pour tous les essais, quelle que soit la masse de biomasse ou la nature de l'atmosphère, l'échantillon perd environ $1/6^{\text{ème}}$ de sa masse toutes les 15 secondes. Cette perte de masse rapide s'accompagne d'une production de fumée noire (cf. Figure IV-32) que nous pouvons capter au niveau de l'évacuation des gaz dans des sacs pour une analyse ultérieure. Le prélèvement se fait au travers de filtres retenant les goudrons pour éviter l'encrassement de la pompe de prélèvement. Ainsi seules les molécules légères se retrouvent piégées dans les sacs et seront analysées par chromatographie en phase gazeuse.

Après une minute et demie la pente de la courbe diminue pour atteindre une vitesse de disparition de 5 g en 75 secondes. Dans le même temps, la production de fumées cesse complètement. Après 3 minutes environ, la perte de masse est complète, la balance ne détecte plus que quelques dixièmes de grammes.



Figure IV-32 : Photographie de la sortie des gaz du dispositif ATG.



Figure IV-33 : Vue plongeante sur les creusets avec les résidus de biomasse sur le verre refroidi.

A l'ouverture de la thermobalance, le creuset est retiré et nous prélevons les résidus restants (cf. Figure IV-33). Sur l'exemple présenté, la masse de résidus récupérés est de 0,22 g, soit 0,7 % de la masse de biomasse injectée. De façon générale la masse récupérée à la fin des essais varie entre 0,6 et 1,1 % de la masse de l'échantillon utilisé. Cette masse semble correspondre à la quantité de cendres présentes dans le bois de hêtre (cf. I - 5 - 1 - 1 - 1 - 2).

IV - 3 - 2 - Résultats des essais

Pour les essais en thermobalance nous pouvons donc déterminer un temps de séjour, la masse de cendres restante et la composition des gaz analysés par chromatographie.

Essais		N°1	N°2	N°3	N°4	N°5	N°6
Masse injectée (g)		30	30	30	60	60	60
Atmosphère		Azote	Azote	Azote + 15 % eau	Azote	Azote	Azote + 15 % eau
Temps de séjours (s)		150	190	180	180	120	150
Masse de cendres (g)		0,24	0,31	0,22	0,54	0,67	0,48
Composition des gaz (% volumiques)	H ₂	X	31,8	28	54,9	X	30,4
	CO		34,2	38,6	20,8		38,0
	CO ₂		26,7	23,3	24,3		19,4
	CH ₄		6,8	9,4	ND		11,4
	C ₆ H ₆		0,46	0,5	ND		0,8
Tableau IV-15 : Bilans des essais de gazéification en thermobalance.							

Les fumées prélevées en première partie de la réaction sont majoritairement composées de CO, CO₂ et H₂. Mais contrairement aux gaz analysés lors des essais de gazéification au Laboratoire, la proportion de CO₂ est plus importante, au détriment du CO. On retrouve également plus de méthane que lors des analyses de gazéification en continu et du benzène, signe de la présence de goudrons.

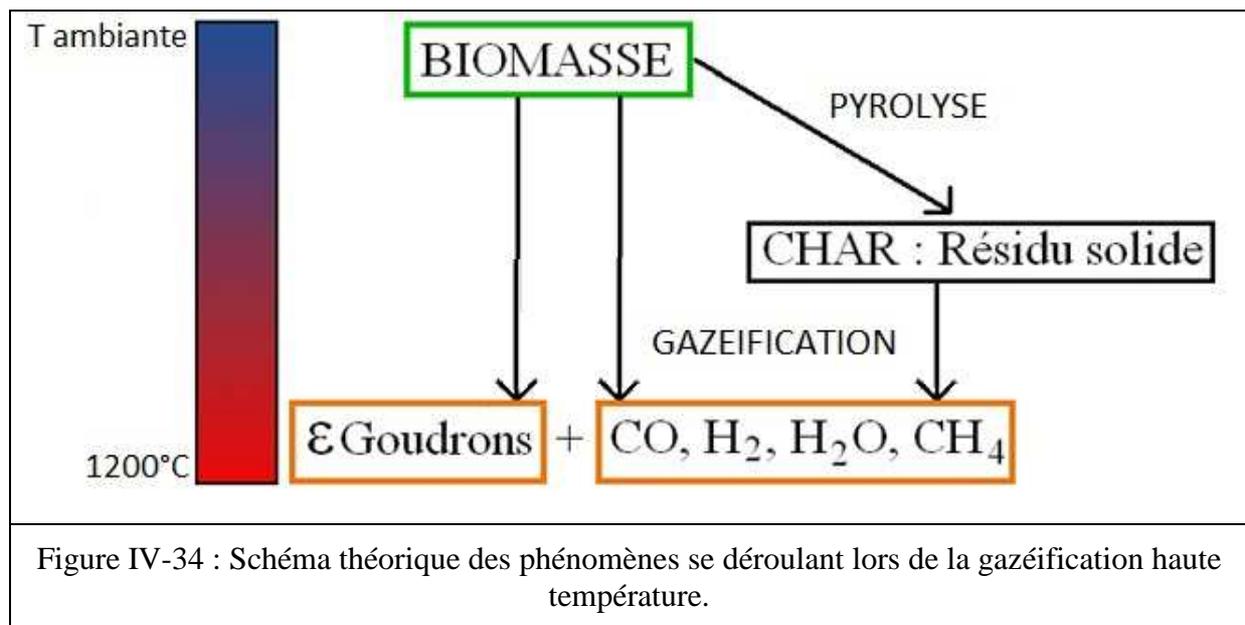
Il y a donc bien une réaction similaire à la réaction de gazéification par arc électrique mais les conditions de chauffage différentes entraînent une différence dans la composition des gaz produits. D'une part, le chauffage par arc permet certainement une montée en température des particules plus rapide. D'autre part, le balayage d'une grande partie de l'atmosphère par l'arc électrique très chaud permet le craquage des goudrons et une amélioration du gaz de synthèse produit.

IV - 3 - 3 - Conclusions sur les essais en thermobalance

Ces essais en thermobalance nous ont permis, grâce à un mode de chauffage différent, de décomposer la réaction de gazéification pour mieux en comprendre les différentes étapes (cf. Figure IV-34).

La première partie de la réaction, avec une perte de masse rapide et la production de fumées contenant des goudrons, peut correspondre à la phase de pyrolyse des particules où l'eau n'interviendrait pas.

Au fur et à mesure de la montée en température de la particule, le front de réaction avance (théorie du régime thermique) et le résidu de pyrolyse peut subir une gazéification. La particule est certainement plus poreuse après la pyrolyse et la volatilisation d'une grande partie de sa masse, l'eau peut alors pénétrer et la gazéification, grâce à la température de 1400°C de l'atmosphère, est complète, ne laissant que des cendres sur le verre.



La température joue donc son rôle pour mener à bien la gazéification mais la vitesse moindre de chauffage et l'absence de chauffage par plasma provoquent un changement dans la composition des gaz obtenus.

Pendant le temps de séjour de ces particules est toujours de l'ordre de 3 minutes. Par conséquent, même si les mécanismes sont décalés ou découplés par rapport à ce que nous avons observé dans notre réacteur avec plasma thermique, le temps de séjour est confirmé pour des particules de 18 mm, confirmant l'hypothèse d'une réaction en régime thermique pour des particules centimétriques.

IV - 4 - Observations au microscope électronique environnemental

IV - 4 - 1 - Le traitement thermique

Durant tout le temps du traitement thermique des clichés sont réalisés. Ces photos nous permettent de réaliser des mesures sur les structures observées pour en quantifier les changements en fonction de la température (cf. III - 4 - 4 -).

Ainsi nous pouvons observer l'évolution des cellules ou des fibres du bois. Pour cela nous mesurons longueur et largeur de ces objets tout au long du traitement thermique (cf. Figure IV-35).

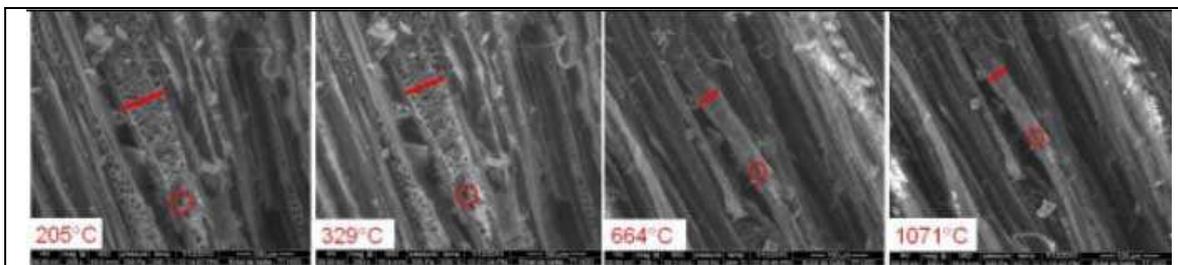


Figure IV-35 : Clichés pris au MEB Env d'un échantillon de hêtre durant un traitement thermique.

Les mesures effectuées sont ainsi reportées en fonction de la température sur des graphiques comme sur la Figure IV-36 pour comprendre la relation entre la montée en température et la réaction du bois.

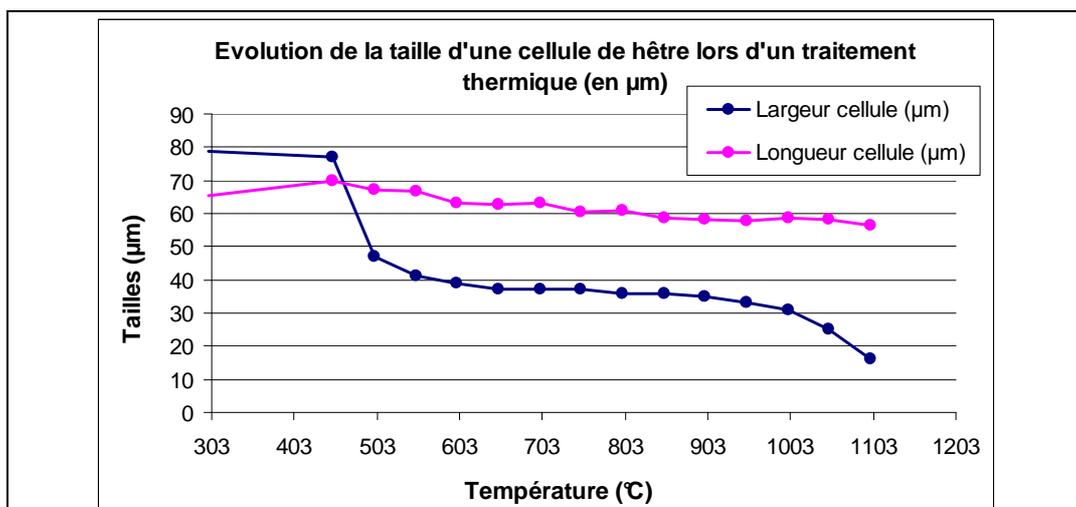


Figure IV-36 : Courbes de l'évolution de la taille d'une cellule de hêtre lors d'un traitement thermique sous MEB Env.

Il semble que l'échantillon subisse deux séries de modifications. La première autour de 450°C et la seconde, plus lente, de 450°C à 1000°C. Dans les deux cas il semble y avoir une modification dans un sens bien particulier ; les fibres se tassent sur elles-mêmes, dans la largeur comme sur le graphique de la Figure IV-36. Il semblerait également que toutes les fibres soient affectées de la même façon quelque soit leur nature.

Ce tassement entraîne une diminution de la porosité du bois sans pour autant changer la structure apparente. Ce phénomène peut ressembler à celui subi par les résidus trouvés lors des essais de gazéification. Ceux-ci sont expulsés hors de la zone chaude de gazéification et subissent alors un traitement thermique plus lent, comme avec le MEB Env. En revanche lors de la gazéification dans notre réacteur, la montée en température est brutale, de ce fait, il est possible que la structure de l'échantillon ne s'affaisse pas de la même façon, conservant la porosité de la biomasse pour permettre au gaz une volatilisation complète.

IV - 4 - 2 - L'analyse par diffraction aux RX

Un fait remarquable durant le traitement thermique de ces échantillons est l'apparition progressive de taches blanches sur l'ensemble de la surface de l'échantillon (cf. Figure IV-39), aux environs de 600°C pour les plus importantes.

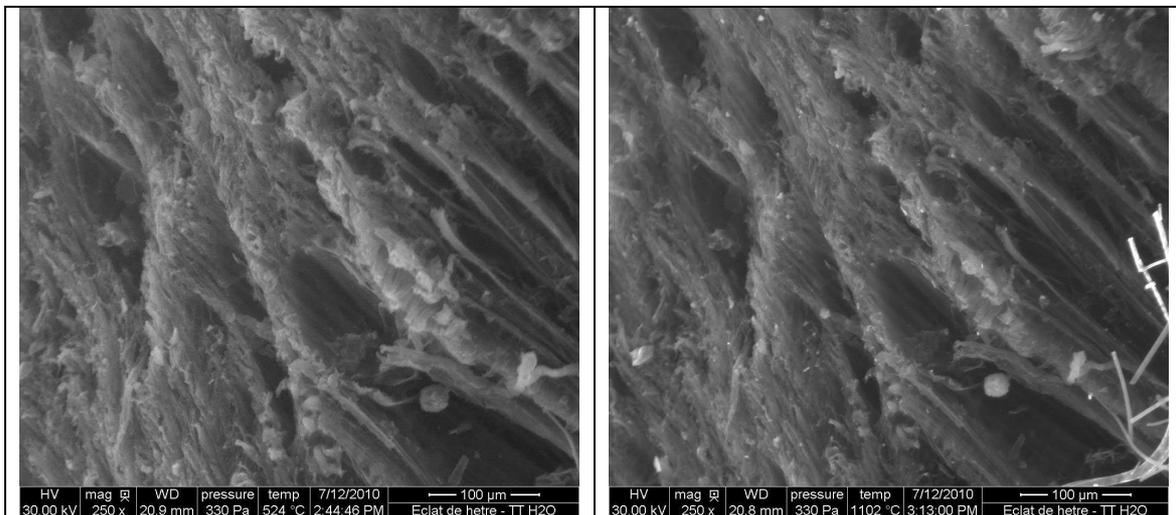


Figure IV-37 : Echantillon de hêtre sous MEB Env à 550°C.

Figure IV-38 : Echantillon de hêtre sous MEB Env à 1150°C.

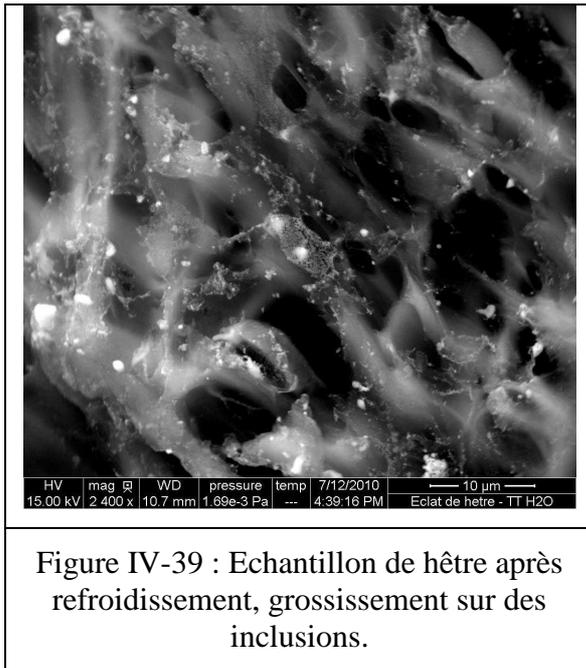


Figure IV-39 : Echantillon de hêtre après refroidissement, grossissement sur des inclusions.

A la fin des essais, une fois les échantillons refroidis, le MEB Env nous permet d'observer ces échantillons aux rayons-X. La diffraction des rayons-X sur la surface de l'échantillon nous permet de faire d'une part une cartographie d'ensemble des différents éléments chimiques présents et d'autre part une analyse précise des taches que nous avons observées lors du traitement thermique. Elles correspondent à des éléments minéraux précipités, dont la composition nous est révélée par leurs spectres aux rayons-X comme on le voit sur les exemples des Figure IV-40 à Figure IV-41.

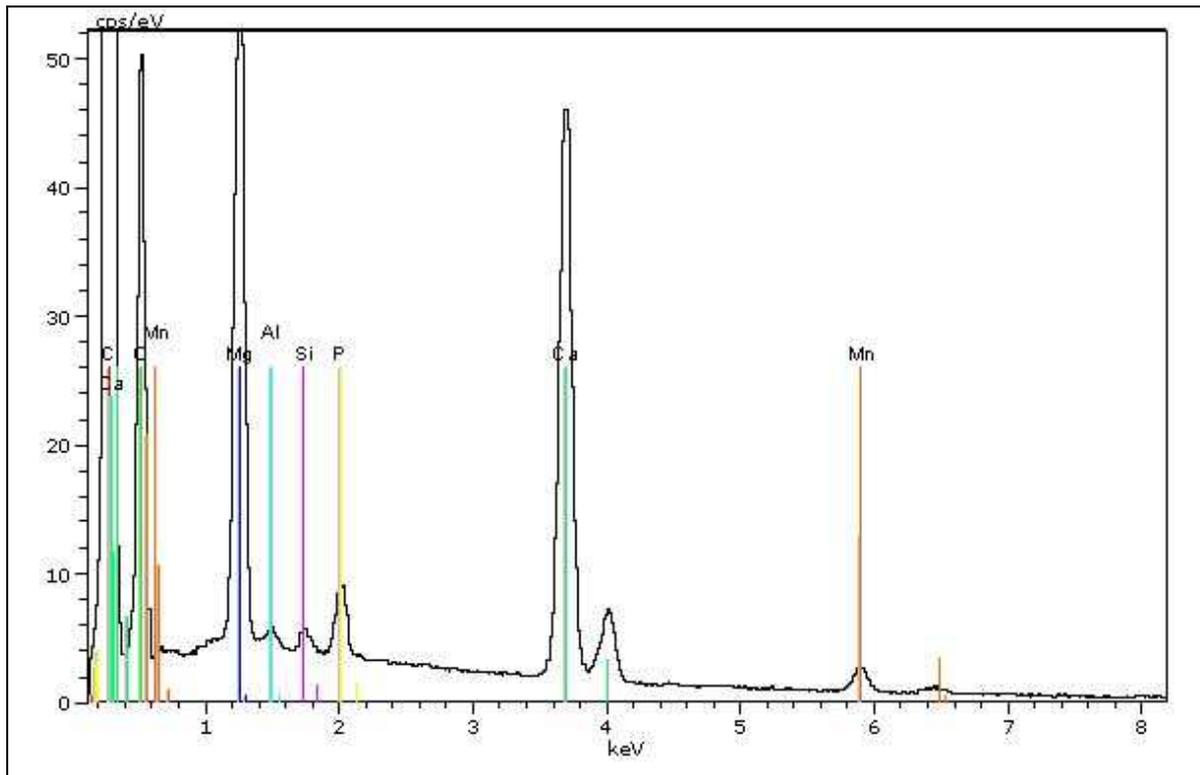


Figure IV-40 : Spectroscopie aux rayons X effectuée au MEB Env sur une inclusion minérale après traitement thermique d'un échantillon de hêtre.

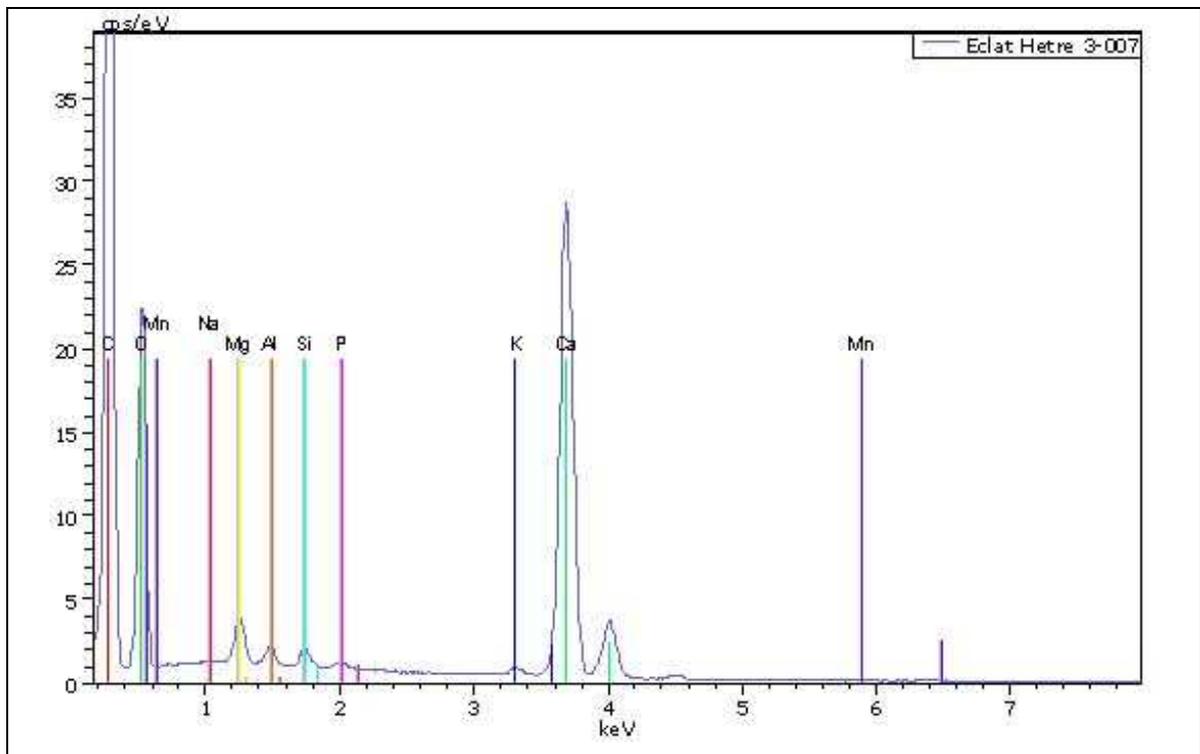
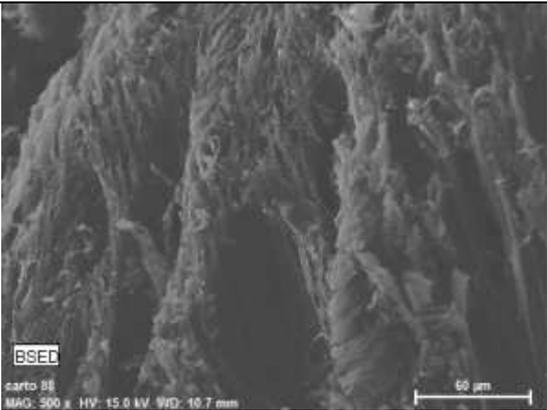
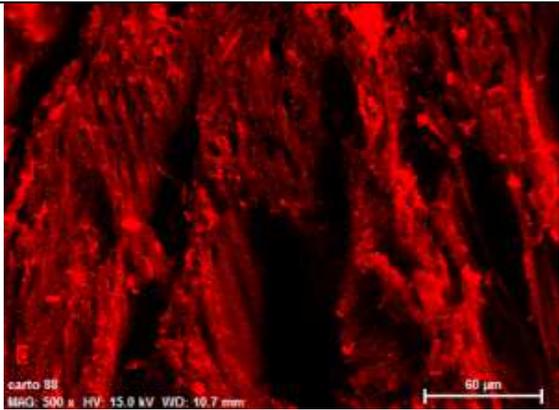
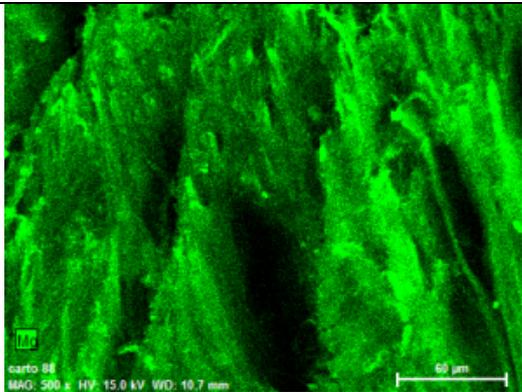
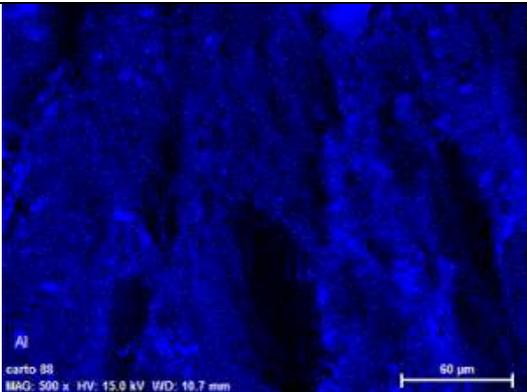


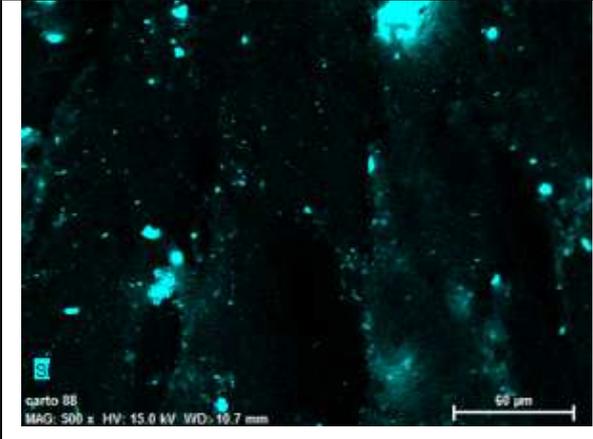
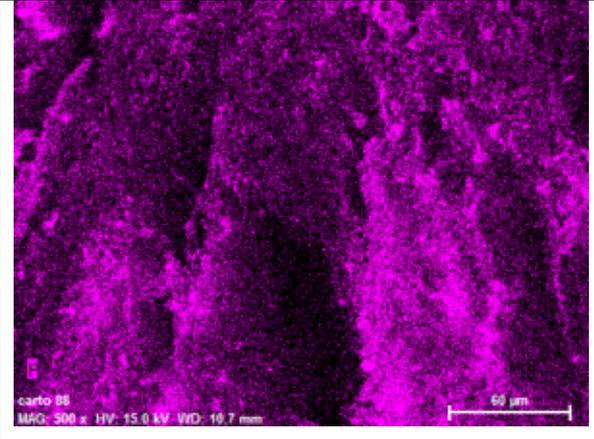
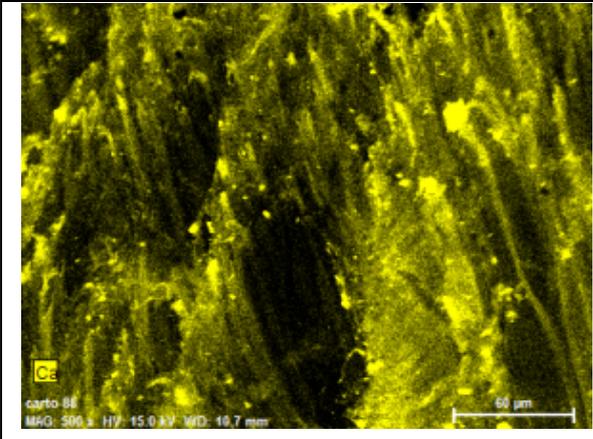
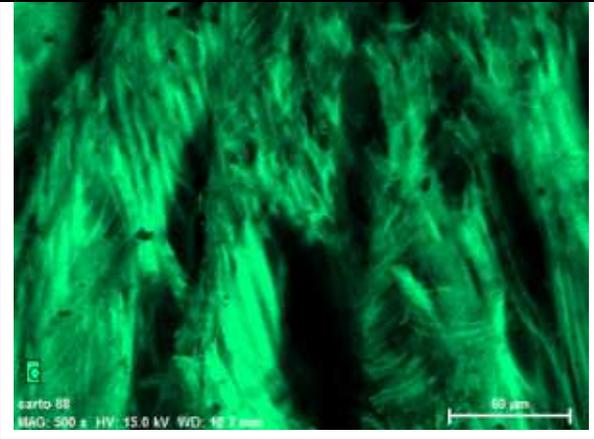
Figure IV-41 : Spectroscopie aux rayons X effectuée au MEB Env sur une inclusion minérale après traitement thermique d'un échantillon de hêtre.

Les éléments principaux retrouvés dans ces inclusions minérales sont toujours les mêmes. A l'exception des éléments Si et Ca qui ne semblent jamais présents en même temps dans une même inclusion.

Mais de façon générale ces précipités ont une composition commune avec des éléments proches de ceux d'un verre. Bien sûr les proportions ne sont pas connues pour l'ensemble des inclusions mais cela nous permet d'avoir une idée de la composition minérale du bois et du comportement de ces minéraux lors du traitement thermique. Ceux-ci semblent être expulsés des compartiments cellulaires dans lesquels ils se trouvent et forment des précipités.

Afin de compléter ces observations sur la répartition des minéraux en fin de traitement thermique on laisse l'échantillon pendant quelques minutes dans l'appareil qui va réaliser une cartographie aux rayons-X de la zone, affinant le spectre obtenu à chaque passage. Des exemples sont donnés avec les Figure IV-42 à Figure IV-49.

	
<p>Figure IV-42 : Cartographie R-X de la structure.</p>	<p>Figure IV-43 : Cartographie R-X pour l'oxygène.</p>
	
<p>Figure IV-44 : Cartographie R-X pour le magnésium.</p>	<p>Figure IV-45 : Cartographie R-X pour l'aluminium.</p>

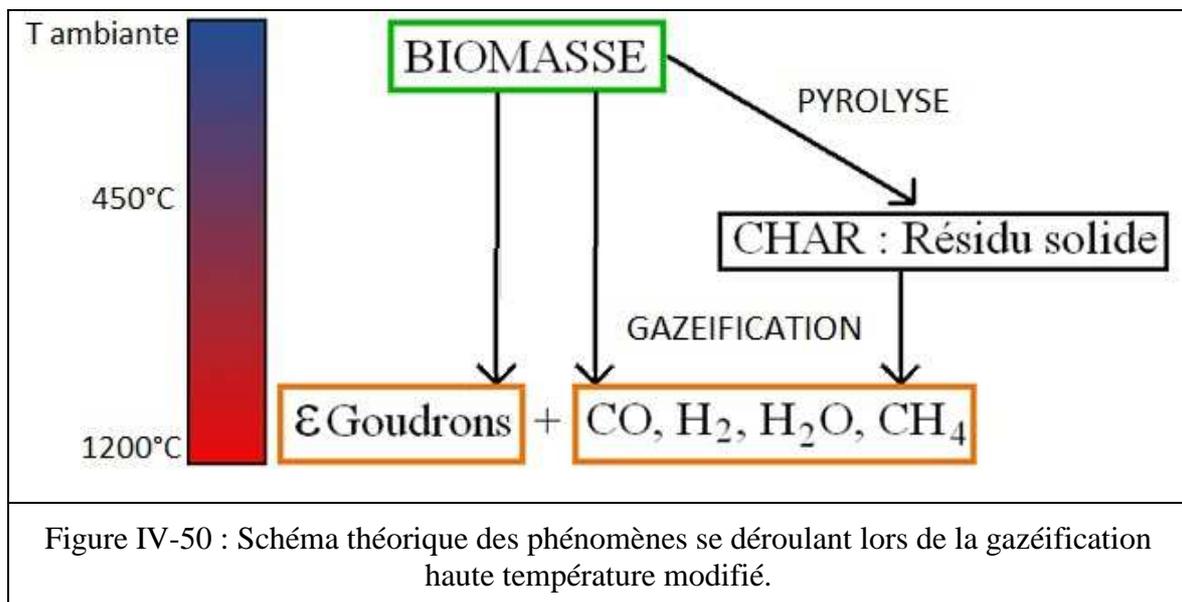
	
<p>Figure IV-46 : Cartographie R- X pour le silicium.</p>	<p>Figure IV-47 : Cartographie R-X pour le phosphore.</p>
	
<p>Figure IV-48 : Cartographie aux R-X pour le calcium.</p>	<p>Figure IV-49 : Cartographie R-X pour carbone.</p>

On remarque que certains éléments (Mn, P, Al, Mg) sont assez diffus dans la structure, ils semblent ne pas avoir de localisation préférentielle. D'autant plus que les zones sombres sont à comparer avec le relief de l'échantillon qui crée des zones où les éléments, même présents, ne sont pas révélés.

En revanche certains sont très bien localisés aux niveaux des précipités formés durant l'élévation de température : c'est le cas du silicium et du calcium, qui de plus semblent s'exclure mutuellement. Cela peut provenir de la chimie de ces éléments ou bien de leurs emplacements initiaux au sein de la biomasse.

IV - 4 - 3 - Conclusions sur les essais au MEB Env.

Le traitement thermique subi ici par les échantillons est lent et cela rend difficile la comparaison avec notre procédé de gazéification. Le comportement des particules à un traitement thermique rapide permet certainement de conserver la porosité ou d'éclater les fibres, laissant la voie libre à une volatilisation rapide des éléments. Cependant, nous pouvons ajouter une donnée supplémentaire à notre schéma théorique concernant la température de transition entre pyrolyse et gazéification, il semblerait que celle-ci se passe autour des 450°C (cf. Figure IV-50).



De plus, cette étude et l'observation aux rayons-X des particules après traitement thermique confirment l'existence dans le bois de hêtre de minéraux de composition semblable à celui du verre que nous utilisons dans le réacteur. Ces résultats sont encourageants pour la création d'un procédé où les résidus minéraux de la biomasse pourraient être pris en charge par le bain de verre afin de prendre en compte le devenir des déchets dès la création du procédé.

V - MODELISATION DES TRANSITOIRES THERMIQUES

L'objectif de la modélisation thermique est de connaître la température en tout point d'une plaquette ou d'une sphère de bois et son évolution lors de la gazéification sous un flux thermique engendré par du verre fondu ou par un plasma.

Cette connaissance doit permettre en particulier d'évaluer la vitesse de montée en température et l'épaisseur des zones de pyrolyse et de gazéification sur un morceau centimétrique exposé au flux thermique.

V - 1 - Choix des paramètres du modèle

Les paramètres choisis pour représenter la biomasse et ses changements lors du traitement thermique sont directement liés au logiciel Flux-Expert dont nous disposons pour la simulation (cf. III - 6 - 1 -).

Les hypothèses prises en compte pour la modélisation sont les suivantes :

- le bois est considéré comme anisotrope et homogène,
- la cinétique des réactions chimiques de pyrolyse et gazéification est considérée comme suffisamment rapide pour qu'elle ne soit pas limitante par rapport à la thermique (cf. IV - 2 - 4 -),
- l'humidité du bois est supposée non mobile lors de la pyrolyse pour rester disponible pour la gazéification ; cette hypothèse a été choisie par facilité mais présente des limites, ainsi l'eau nécessaire à la gazéification provient plutôt de l'intérieur du bois et diffuse vers la zone de gazéification, mais elle ne doit pas trop affecter la représentativité du modèle tant qu'il reste de l'eau dans la zone moins chaude à l'intérieur du bois,
- le flux thermique absorbé par la paroi extérieure du bois au cours de la gazéification est supposé constant dans le temps.

V - 1 - 1 - Capacité thermique massique à pression constante

Le logiciel ne prend pas directement en compte l'énergie absorbée par les réactions chimiques endothermiques. L'énergie absorbée par les réactions de pyrolyse et de gazéification a donc été intégrée dans l'augmentation de la capacité thermique massique du matériau dans le domaine de température dans lequel se déroulent ces réactions. L'énergie à fournir au bois lors de la montée en température est calculée au paragraphe III - 7 - 2 - (cf. Figure III-30), les variations brutales de pente des segments de la courbe ont été lissées pour

éviter des problèmes de convergence dans le logiciel Flux– Expert comme on le voit (courbe rouge) sur la Figure V-1.

La Figure V-2 représente l'évolution de la capacité thermique massique du bois en fonction de la température calculée à partir de la courbe précédente.

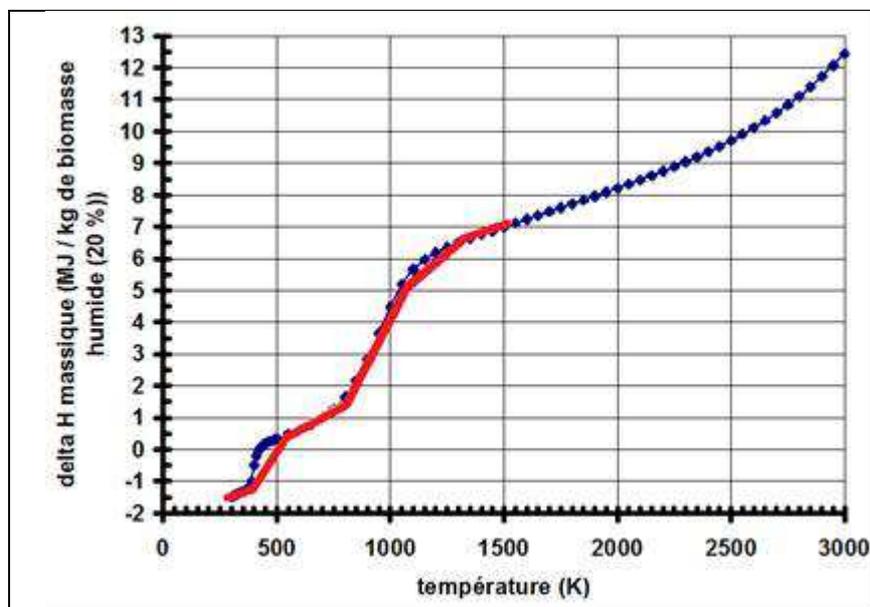


Figure V-1 : Enthalpie massique du système en fonction de la température et valeurs utilisées pour la simulation (rouge).

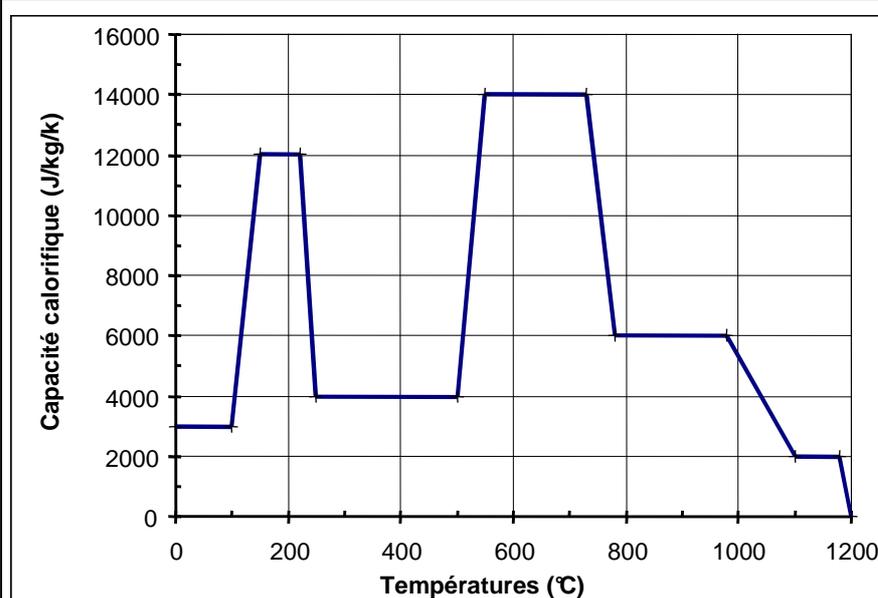


Figure V-2 : Capacité thermique massique du matériau en fonction de la température.

V - 1 - 2 - Conductivité thermique

La conductivité thermique, exprimée en $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, représente la densité de flux de chaleur traversant une épaisseur unité de matériau siège d'un gradient de température. Pour le bois, les valeurs sont différentes en fonction des espèces étudiées, de l'humidité et de

l'orientation des fibres de bois par rapport au gradient de température. Par conséquent la littérature comporte de nombreuses valeurs ([Hankalin et Ahonen, 2009](#)). Nous avons retenu la valeur de $0,3 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, qui est une moyenne pour le bois.

Nous avons également pris en compte un changement physico-chimique hypothétique : du bois en charbon de bois à 450°C , en appliquant une conductivité thermique de $0,1 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ à la matière de l'échantillon dès que sa température devient supérieure à 450°C .

V - 1 - 3 - Flux thermique

Nous avons considéré que l'apport d'énergie par rayonnement à l'échantillon était le même sur les deux faces dans le cas de la plaquette modélisée et en provenance homogène dans le cas de la sphère. Cela nous permet de simuler à la fois le rayonnement du verre et celui en provenance du ciel chaud du four de gazéification.

Le flux d'énergie transmis, ou émittance énergétique, ou exitance $M^0(T)$, en W.m^{-2} est calculé entre la température de la surface de l'échantillon et la température du corps chaud (verre ou atmosphère) rayonnant grâce à la loi de Kirchoff/Stéphan, en se mettant dans l'hypothèse de corps noir et en négligeant les effets dus aux facteurs de forme. Il s'agit là d'hypothèses maximisant les flux échangés.

$$M^0 = \sigma(T_1^4 - T_2^4) \text{ avec } \sigma = 5,67.10^{-8} \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-4}$$

T_1 = température du corps chaud (K)

T_2 = température du corps le plus froid (K)

La température de la surface de l'échantillon est celle à laquelle se produit la disparition du solide, soit la température de gazéification que nous avons fixée à 1200°C au minimum au paragraphe III - 7 - . La température du corps chaud est fixée à 1375°C ce qui correspond à la température du four ATG (cf. III - 5 - 2 -) dans lequel des essais de gazéification de particules centimétriques ont été menés et qui est une température proche de celle du verre observée lors d'essais de gazéification dans le réacteur à plasma (cf. Figure IV-5).

L'application numérique conduit à une valeur du flux de 150 kW.m^{-2} obtenu uniquement grâce au rayonnement du verre et des parois chaudes. Toutefois, pour tenir compte des flux thermiques provenant également, de la source peu étendue mais très chaude du plasma, du contact entre la bille de bois et le verre liquide, ainsi que de l'échange convectif entre le gaz et l'échantillon, nous avons, un peu arbitrairement, augmenté la valeur du flux thermique total à 200 kW.m^{-2} .

V - 2 - Résultats obtenus

V - 2 - 1 - Modélisation sur une particule sphérique

Afin de simuler au mieux les phénomènes observés lors de la gazéification de billes de hêtre telle que nous l'avons réalisé dans le réacteur plasma au Laboratoire ou en ATG à l'Ecole des mines d'Albi, nous choisissons de modéliser une sphère de 18 mm de diamètre.

La modélisation est effectuée sur une demi-sphère de 9 mm de rayon. Elle nous permet de connaître la température en tout point de cette demi-sphère à différents temps comme cela est représenté sur la Figure V-3 :

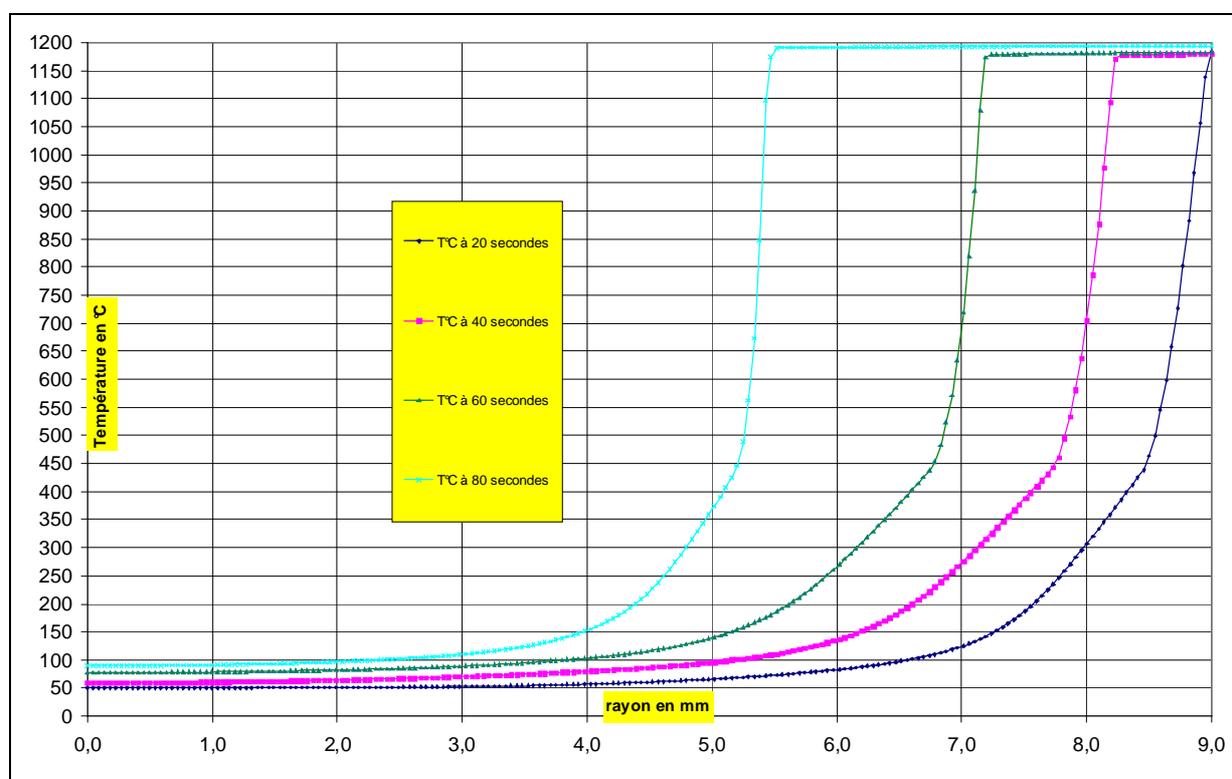
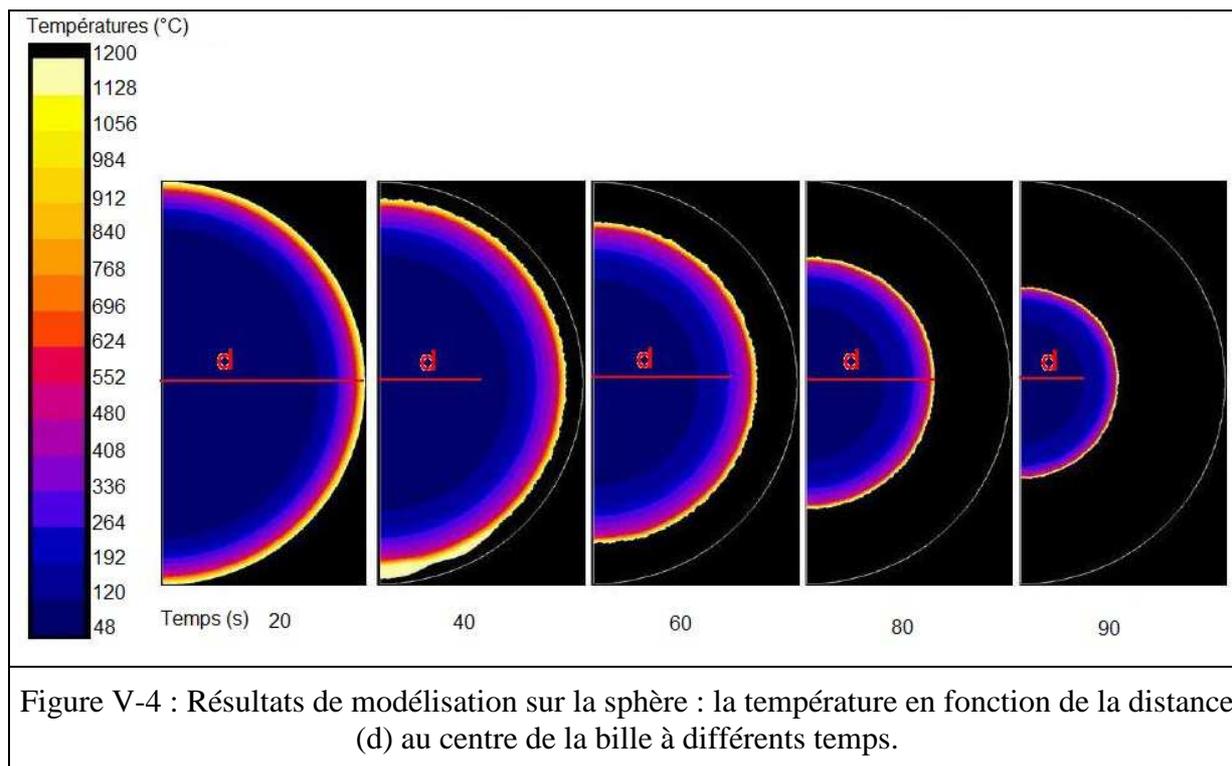


Figure V-3 : Evolution de la température en fonction de la distance à différents temps. Graphique obtenu pour un flux de 200 kW.m^{-2} sur une sphère de bois de 18 mm de diamètre.

Ce calcul permet au logiciel de réaliser une cartographie 2D, semblable à une coupe, de l'intérieur de la bille en nous montrant à différents temps la température en tout point du matériau. Cette température est représentée par un code couleur tel que décrit sur la Figure V-4, où l'on peut voir également les cartographies de la bille réalisées entre 5 et 30 secondes d'exposition à un flux homogène de 200 kW.m^{-2} .



V - 2 - 1 - 1 - Estimation d'un gradient de température

Nous avons calculé les gradients de températures à l'intérieur de la matière, qui correspondent à la capacité du flux thermique à progresser dans le bois plus ou moins facilement. Au vu des paramètres pris pour la simulation avec un changement de conductivité thermique à 450°C pour simuler l'apparition de charbon de bois après pyrolyse, nous avons effectué les calculs avant et après 450°C :

	Temps (secondes)	Température (°C)	Distance (mm)	Gradient calculé (°C.mm ⁻¹)
Dans le bois (T<450°C)	40	100	5	130
		450	7,75	
	60	100	4	130
		450	6,75	
Dans le charbon de bois (T>450°C)	40	450	7,75	1400
		1150	8,25	
	60	450	6,75	1400
		1150	7,25	

Tableau V-1 : Calculs des gradients de température dans une sphère de bois avant et après la transformation de la surface en charbon de bois (450°C).

Les résultats du Tableau V-1 nous montrent une très nette différence entre les gradients de température dans le bois et dans le charbon de bois. En effet, avant la formation de charbon de bois, le gradient thermique est de l'ordre de 130°C.mm⁻¹ et il croit ensuite fortement.

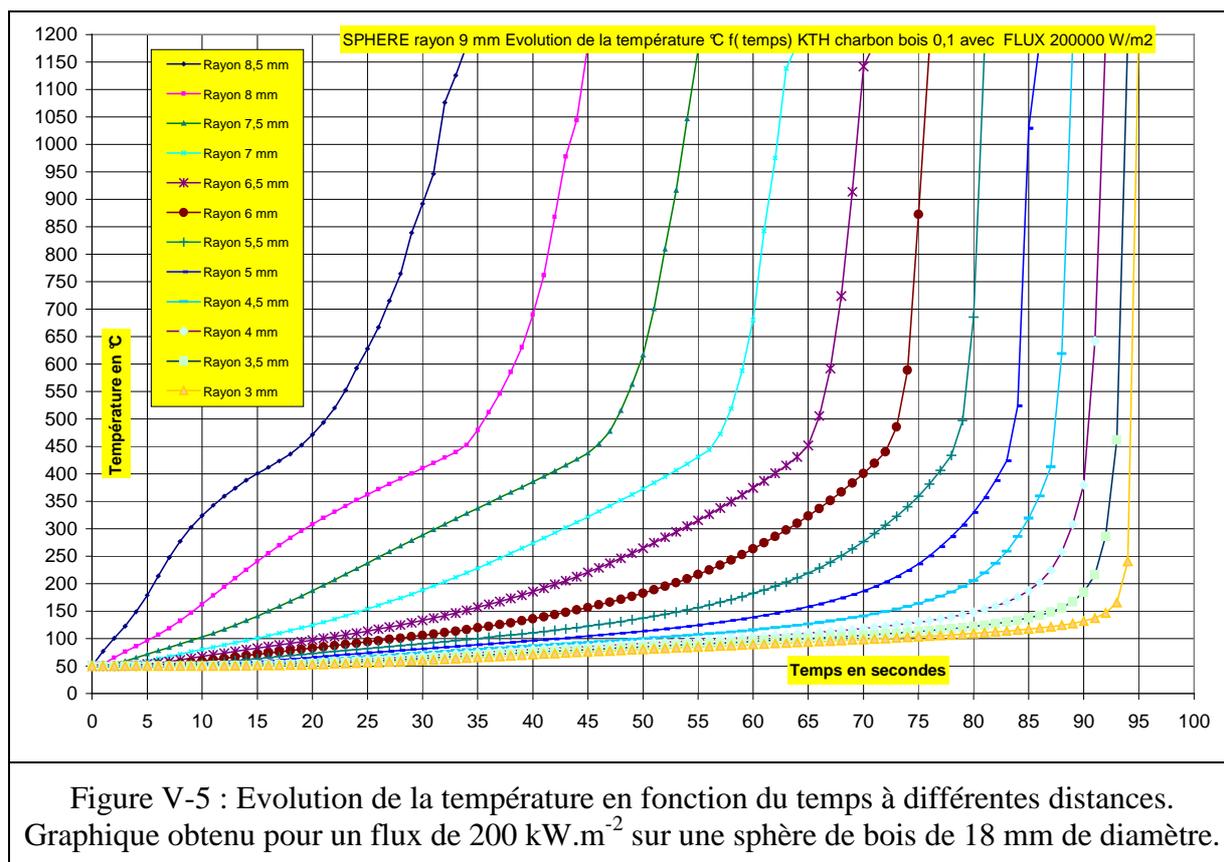
Le flux thermique pénètre dans la matière facilement, l'énergie transmise est importante et le matériau se réchauffe rapidement.

Mais une fois les 450°C dépassés, il se forme en surface une couche de charbon dont le pouvoir isolant est supérieur à celui du bois. On remarque alors que le gradient de température dans le matériau est plus élevé. En effet, l'isolation conduit à une température importante à la surface qui ne parvient pas à chauffer l'intérieur de la bille de bois, conduisant à un écart de température important sur de faibles distances. Cela a pour conséquence de créer un front de réaction très mince qui forme une coque autour du matériau dont l'intérieur ne dépasse pas les 450°C.

Cela se retrouve sur la Figure V-4, les couleurs froides (du bleu clair au violet) représentant des valeurs inférieures à 450°C pénètrent sur quelques millimètres à l'intérieur de la bille alors que les couleurs chaudes (rouge, orange, jaune) représentant des valeurs supérieures à 450°C ne forment qu'une mince couche en surface de la bille. Ces observations correspondent à ce qui était attendu pour une gazéification en régime thermique ([Dupont, 2006](#)), où seuls les transferts thermiques sont limitants (le matériau étant isolant) par rapport aux réactions chimiques.

V - 2 - 1 - 2 - Estimation d'une vitesse de montée en température

La modélisation de la gazéification d'une bille de 18 mm de diamètre nous permet également d'accéder au temps nécessaire à une réaction complète ainsi qu'aux vitesses de montée en température dans le matériau. Une nouvelle présentation de ces résultats est donnée par la Figure V-5 avec l'évolution de la température en fonction du temps à différentes profondeurs de la bille.



Nous constatons sur les courbes de la Figure V-5 que le temps de disparition complète de la bille est d'environ 95 secondes. Les observations réalisées expérimentalement pour une même bille donnent des temps de disparition situés entre 2 minutes sous plasma (cf. IV - 2 - 2 -) et 3 minutes en ATG (cf. IV - 3 - 2 -).

Pour les calculs des vitesses de montée en température, de même que pour les gradients de température nous avons réalisé les calculs dans le bois et le résidu solide :

	Avant 450°C			Après 450°C		
	Températures (°C)	Temps (secondes)	Vitesse de montée en température (°C.s ⁻¹)	Températures (°C)	Temps (secondes)	Vitesse de montée en température (°C.s ⁻¹)
Rayon 5 mm	100	40	8,1	450	83	233
	450	83		1150	86	
Rayon 6 mm	100	25	7,4	450	72	175
	450	72		1150	76	
Rayon 7 mm	100	15	8,5	450	56	87
	450	56		1150	64	
Rayon 8 mm	100	5	12,0	450	34	64
	450	34		1150	45	

Tableau V-2 : Calculs des vitesses de montée en température (°C.s⁻¹) dans une sphère de bois avant et après la transformation de la surface en charbon de bois (450°C).

Les résultats, reportés dans le Tableau V-2, qui montrent des vitesses différentes après la formation de la couche de charbon, sont cohérents avec les gradients de température obtenus au Tableau V-1.

En effet, avant 450°C, le bois permet une montée en température plus progressive et donc une vitesse de transformation moindre. De plus la vaporisation de l'eau, qui absorbe beaucoup d'énergie, empêche la transmission d'énergie au matériau n'ayant pas encore réagi.

Le charbon de bois, une fois formé, absorbe le flux d'énergie nécessaire à la gazéification et isole l'intérieur du matériau qui reste à plus basse température. Par conséquent, la vitesse de montée en température, en un point donné de la bille, avec une couche de charbon de bois sera plus élevée, environ dix fois supérieure à celle observée dans le bois seul.

Pour un élément de matériau situé à une profondeur donnée, on peut également observer une évolution de la vitesse de montée en température, fonction de sa position dans la bille. Plus le diamètre de la bille diminue et plus la vitesse de montée en température est grande. La disparition progressive de la matière de la bille, et donc de sa masse, ainsi que corrélativement la diminution de sa surface, alors que le flux thermique qui lui est appliqué reste constant, est à l'origine de ce phénomène.

V - 2 - 1 - 3 - Bilan sur la modélisation de la sphère

Les données obtenues grâce à la modélisation de la gazéification sur une sphère de bois nous permettent de compléter les observations macroscopiques. Ainsi, nous voyons que le gradient de température à l'intérieur du bois est élevé, cela est dû d'une part, à la nature du bois et surtout du charbon de bois isolant et d'autre part à l'absorption de l'énergie par les réactions endothermiques et la vaporisation de l'eau. Par conséquent nous retrouvons ici des résultats en cohérence avec l'hypothèse d'un régime thermique, pour la gazéification haute température de particules centimétriques de bois, comme nous l'avions suggéré lors des essais sur la gazéification de particules centimétriques dans le réacteur à plasma du Laboratoire (cf. IV - 2 - 4 -).

De même, les résultats de cette modélisation rejoignent les résultats expérimentaux concernant le temps de réaction nécessaire à la disparition d'une bille. L'ordre de grandeur est le même que celui observé lors des essais sous plasma et en ATG (cf. Figure V-7). Mais le modèle nous permet de distinguer plus précisément les phases avant et après 450°C, avec des vitesses de montée en température très différentes, expliquées par le changement de matériau, et qui marque le passage de la pyrolyse du bois à la gazéification du résidu.

V - 2 - 1 - 4 - Comparaison/confrontation du modèle à l'expérimental

Les temps de réactions entre expérimental et modèle sont du même ordre de grandeur mais afin de valider le calcul et de faire une comparaison plus précise de la perte de diamètre d'une bille dans différentes conditions, nous avons reporté sur le graphique de la Figure V-7 les résultats pour :

- la perte de diamètre observée lors d'un essai de gazéification filmé, d'une bille de bois de 18 mm de diamètre directement placée sous l'arc électrique dans le réacteur de gazéification du Laboratoire (cf. Figure V-6),
- la perte de diamètre calculée à partir de la perte de masse mesurée lors d'un essai de traitement thermique de 30 g de billes de hêtre en ATG (cf. Figure IV-31) à 1375°C,
- la perte de diamètre calculée par le modèle pour une sphère de 18 mm de diamètre et un flux thermique de 200 kW.m⁻².

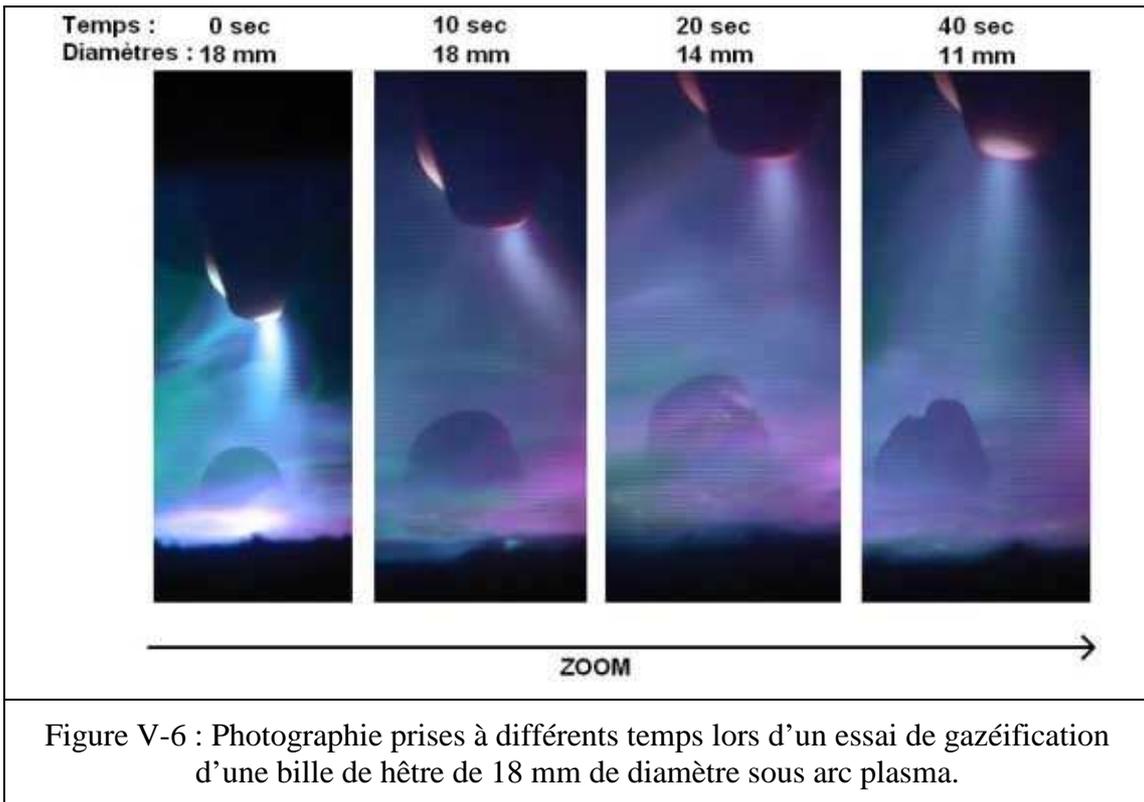


Figure V-6 : Photographie prises à différents temps lors d'un essai de gazéification d'une bille de hêtre de 18 mm de diamètre sous arc plasma.

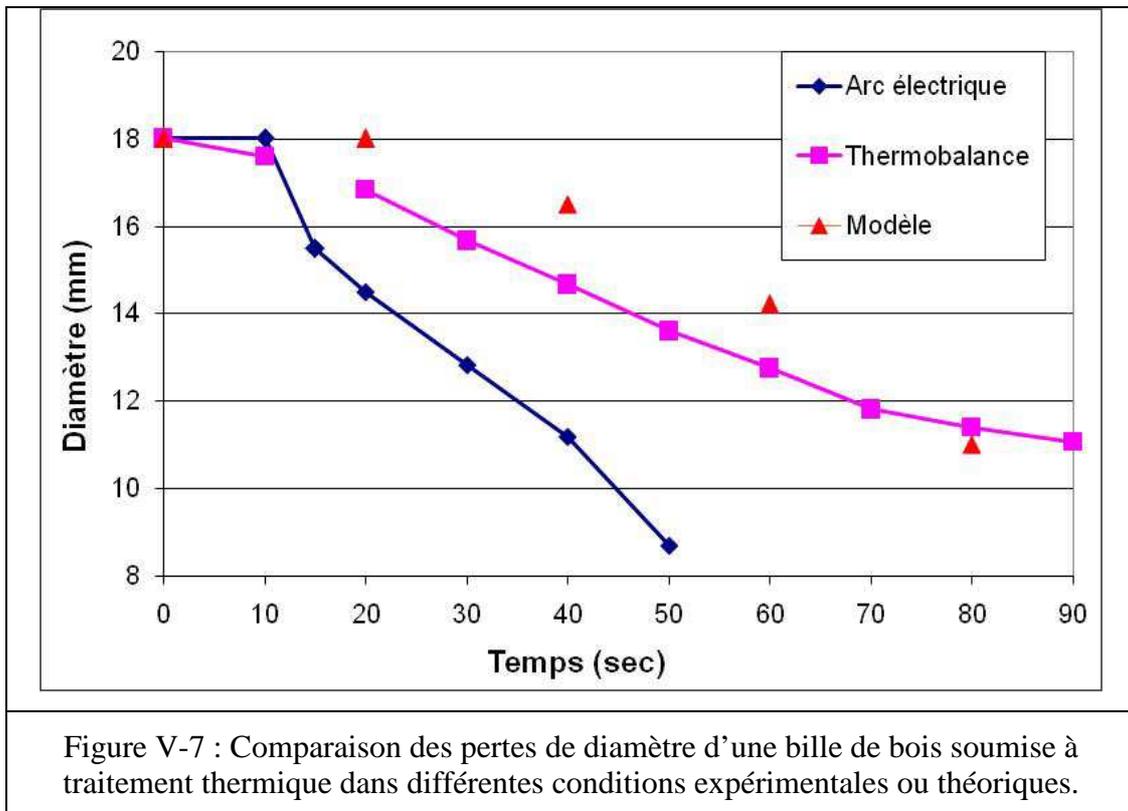


Figure V-7 : Comparaison des pertes de diamètre d'une bille de bois soumise à traitement thermique dans différentes conditions expérimentales ou théoriques.

La comparaison de l'évolution de ces valeurs obtenues par trois méthodes différentes montre qu'il y a une cohérence du modèle avec les essais menés. Une similitude de

comportement est plus particulièrement observée avec les essais menés en ATG qui le sont dans des conditions plus proches de celles imposées au modèle avec une surface de verre et un chauffage par rayonnement à 1375°C, alors que la bille placée directement sous le plasma reçoit très probablement un flux plus important d'énergie (associant rayonnement, convection forcée et conduction) expliquant la diminution plus rapide de diamètre.

L'impact du plasma sur le flux thermique a été probablement minoré lors du choix de la valeur de flux à 200 kW.m⁻² puisque la vitesse de gazéification constatée expérimentalement est plus importante que celle obtenue par notre modélisation.

V - 2 - 1 - 5 - Les limites du modèle

Nous constatons donc que le modèle établi conduit à des résultats proches de l'expérimental dans les conditions choisies. Cependant nous avons observé, lors des phases de calcul, une difficulté pour le logiciel à réaliser correctement les calculs lorsque la particule de bois atteint un diamètre inférieur à environ 5 mm. La convergence à partir de ce moment est difficile à réaliser obligeant à un maillage plus fin et à des temps de calculs plus longs.

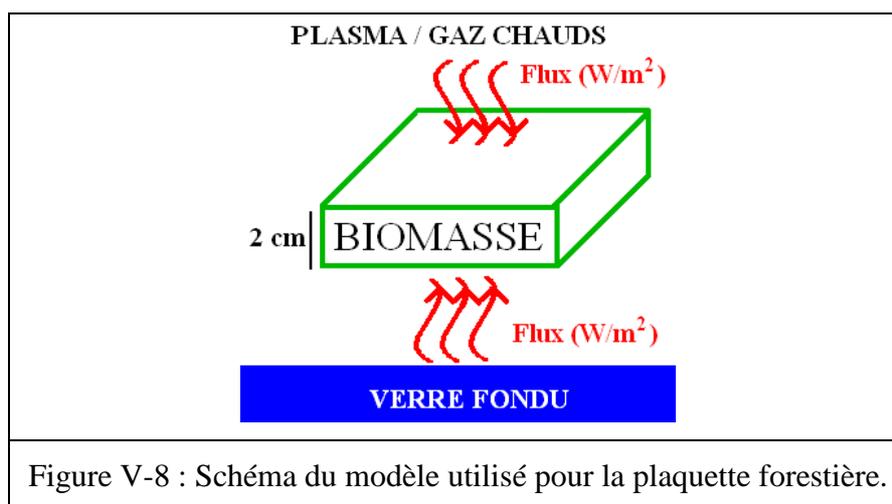
Par ailleurs, la montée en température du cœur de la bille autour des 100-200°C entraîne une vaporisation complète de l'eau. Celle-ci n'étant plus disponible pour la suite des réactions lorsque les fortes températures sont atteintes au cœur de la bille, la gazéification n'est alors plus possible. Cependant, quand la bille atteint 5 mm de diamètre elle a déjà perdu presque 98 % de sa masse. A ce moment du phénomène modélisé, la majorité de la masse ayant déjà réagi, nous pouvons donc considérer que nous avons alors pu accéder à une bonne vision de sa globalité.

En revanche nous devons être vigilants sur un autre point de la modélisation qui est la valeur retenue pour le flux thermique. En effet, le flux est le seul paramètre extérieur à la biomasse que nous appliquons au modèle et par conséquent le temps de réaction global observé est directement lié à ce choix. La comparaison faite entre les différentes pertes de diamètre d'une bille (cf. Figure V-7) nous conforte dans le choix que nous avons fait d'un flux thermique entre 1375 et 1200°C. La température la plus élevée étant choisie par rapport aux essais en ATG, nous voyons que la valeur retenue de 1200°C pour la disparition de la matière et la réaction de gazéification donne de bons résultats. En revanche ces courbes nous montrent également que le plasma apporte un flux thermique plus important que celui envisagé. Pour améliorer les résultats nous aurions peut-être dû chercher à adapter cette valeur en fonction de la source d'énergie choisie afin de modéliser correctement le

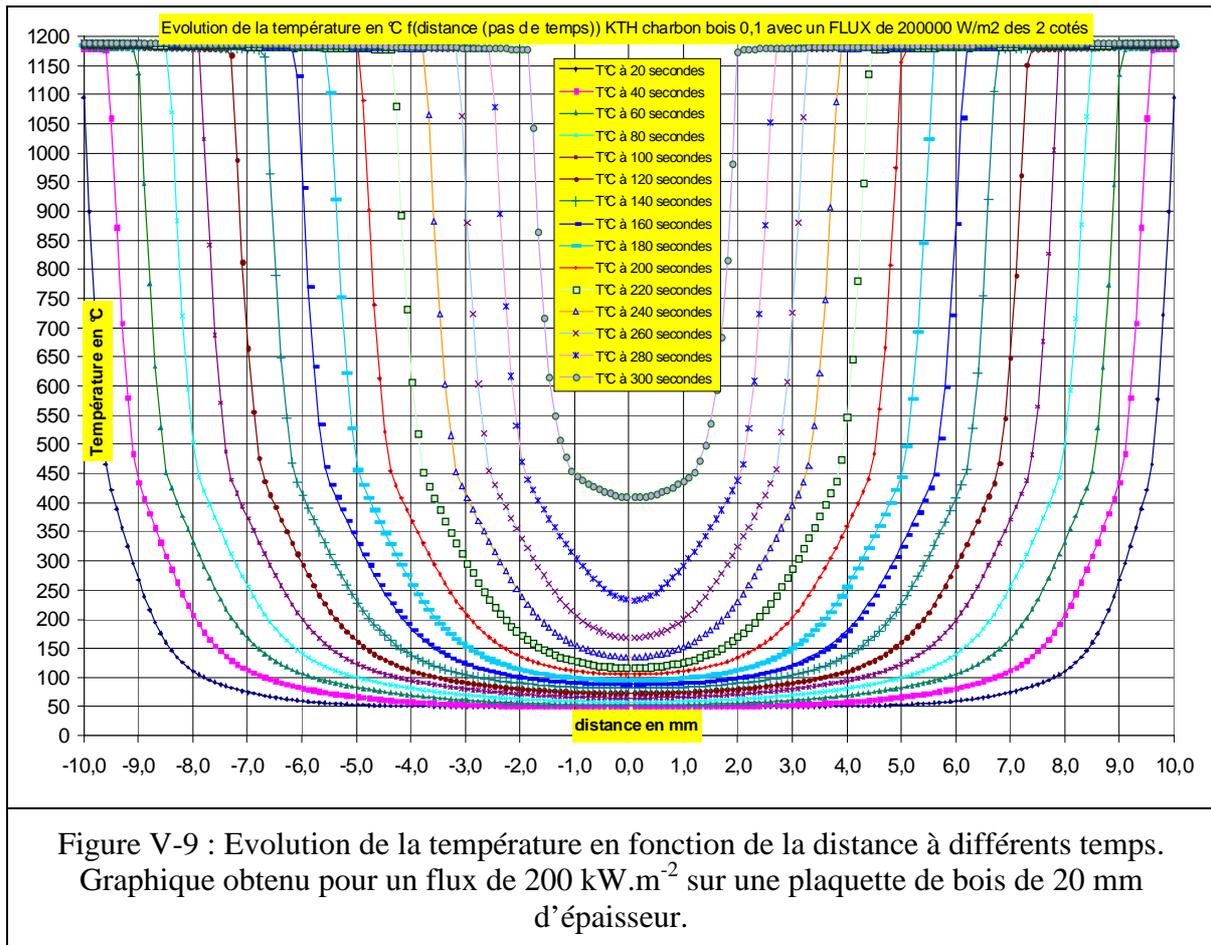
phénomène et obtenir des valeurs plus exactes. Faute de temps, ceci n'a malheureusement pas pu être fait.

V - 2 - 2 - Modélisation sur une plaquette centimétrique

Dans l'optique de se rapprocher d'un procédé de gazéification à plus grande échelle, plus représentatif d'une installation industrielle réelle, qui n'utiliserait bien évidemment pas des sphères de bois tournées, nous avons entrepris une modélisation où la biomasse envisagée se présente sous forme de parallélépipèdes, représentatifs des plaquettes forestières, dont les dimensions moyennes sont de 20 mm de large pour quelques centimètres de long (cf. Figure V-8). Le modèle élaboré et testé sur les billes de bois par rapport à nos essais expérimentaux doit nous permettre d'établir un ordre de grandeur pour la gazéification de ces plaquettes, en particulier pour leur vitesse de disparition, qui conditionne le temps de séjour nécessaire de la biomasse dans le réacteur.



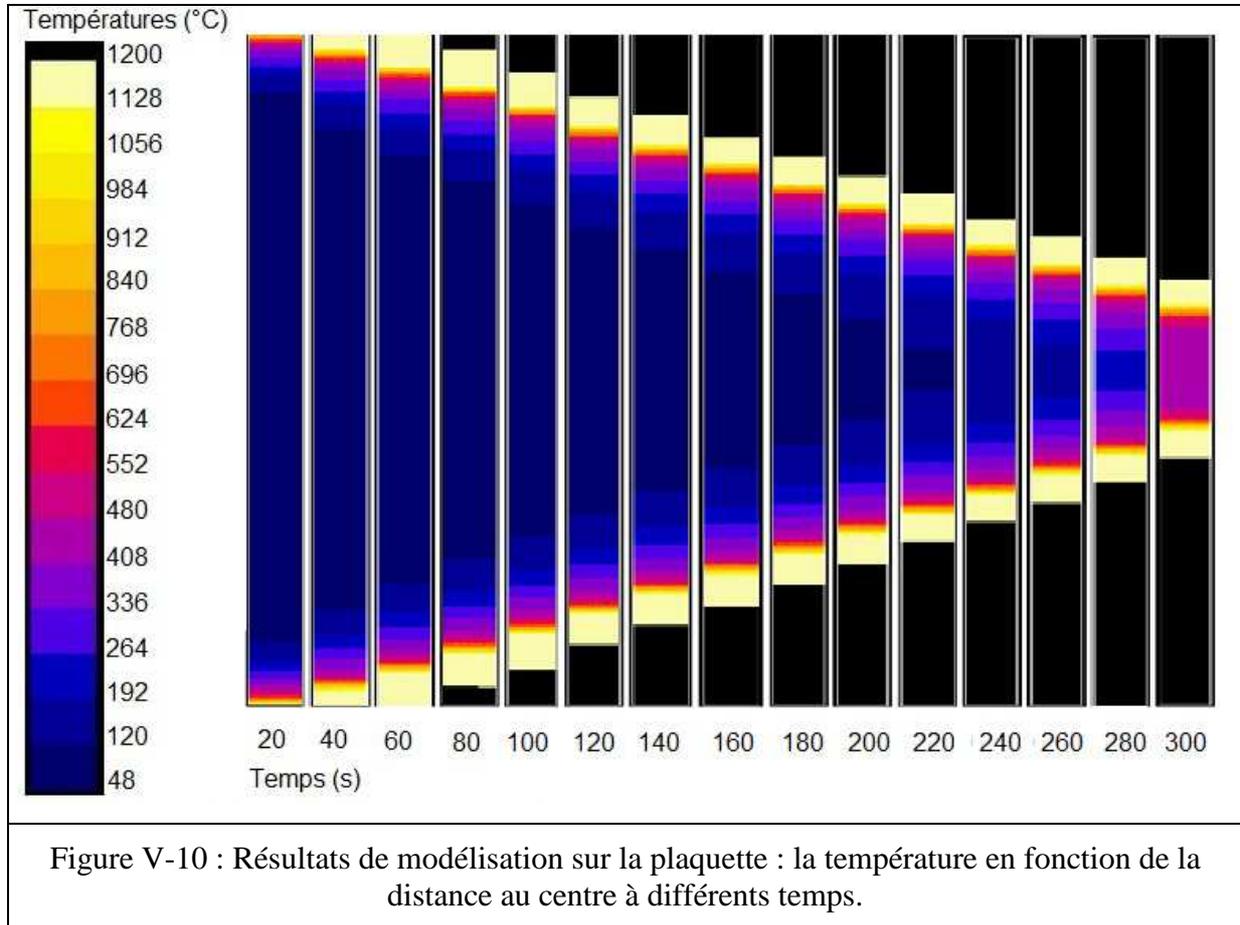
Les calculs nous donnent donc l'évolution de la température en fonction de la distance au centre de la plaquette pour différents temps et les résultats sont représentés sur le graphique de la Figure V-9 :



Nous voyons que la température maximale est atteinte à 2 mm du centre de la plaquette en 5 minutes. Par conséquent, nous pouvons en déduire un temps de réaction global autour de 6-7 minutes pour parvenir à gazéifier totalement une plaquette forestière.

Le gradient de température dans le matériau passe de $200^\circ\text{C.mm}^{-1}$ en moyenne en dessous de 450°C , à $1300^\circ\text{C.mm}^{-1}$ lorsque les températures sont supérieures à 450°C . Les valeurs sont donc similaires à celles rencontrées pour la sphère, ce qui est assez logique et attendu car les matériaux et les phénomènes sont les mêmes. En revanche, la vitesse de montée en température est différente de celle calculée pour la bille. Comme avec celle-ci il y a bien une différence de vitesse entre les deux domaines de température (avant et après 450°C) puisque celle-ci passe de 3 à 35°C.s^{-1} . Mais, contrairement au cas précédent, cette vitesse n'augmente pas avec la perte de matière et la diminution de la masse de la plaquette. Cela s'explique par la constance de la surface sur laquelle s'applique le flux thermique. Contrairement à la bille qui reçoit de plus en plus d'énergie par unité de surface, l'énergie appliquée à la surface de la plaquette reste constante pendant toute la durée de sa transformation.

Cette différence implique un temps de réaction total plus important pour la plaquette que pour la sphère. Différence que nous constatons également sur la cartographie de la plaquette obtenue à partir des calculs (cf. Figure V-10).



V - 3 - Conclusions sur le modèle

Le modèle établi ici est basé sur les propriétés (conductivité thermique et capacité thermique massique) du bois et sur un flux thermique appliqué à la surface de l'échantillon (bille ou plaquette). Il ne prend pas en compte les réactions chimiques de manière directe, ce qui en fait un modèle partiel de la gazéification qui ne peut rendre compte de la totalité des phénomènes physico-chimiques se produisant lors de celle-ci.

Cependant, grâce à ce modèle simplifié, nous avons montré que lors des essais de gazéification de particules centimétriques sous arc plasma (cf. IV - 3 - 3 -) nous étions dans le cadre d'une gazéification en régime thermique ([Dupont, 2006](#)). Dans ce domaine, les réactions chimiques sont considérées comme instantanées et seuls les transferts thermiques à l'intérieur de la particule deviennent limitants pour la progression de la gazéification. Cette

hypothèse rend notre modèle basé sur les transferts thermiques applicable à notre cas de figure de gazéification haute température (supérieure à 1200°C).

Les résultats de cette modélisation ont montré que les ordres de grandeurs attendus pour le temps nécessaire à la gazéification de particules centimétriques étaient du même ordre que ceux obtenus expérimentalement. De plus les temps caractéristiques calculés à partir du modèle, comme le gradient de température et la vitesse de montée en température, rendent compte de façon réaliste de la pyrolyse du bois, formant tout d'abord un résidu solide carboné dont la gazéification intervient ensuite à plus haute température.

Par conséquent, malgré les limites de ce modèle et du logiciel de modélisation utilisé (non prise en compte directe de la physico-chimie, difficulté de convergence à faible diamètre, forte sensibilité au flux appliqué), son utilisation dans le cadre de cette thèse peut nous permettre d'évaluer le temps de gazéification nécessaire à un lit de plaquette forestière dans un procédé à échelle industrielle.

Nous ne pouvons envisager le dimensionnement d'un réacteur pour un tel procédé qu'avec l'aide de la modélisation effectuée. En effet, si nous imaginons de placer un lit de plaquettes forestières sur un bain de verre circulant à la manière des fours verriers (type « tapis roulant »), la durée de gazéification nécessaire calculée grâce au modèle doit nous permettre d'évaluer le temps minimum de séjour des plaquettes entraînées par ce lit de verre. La vitesse du lit et sa longueur, donc la dimension de l'installation et son coût, dépendent donc directement des résultats du modèle.

De plus, la quantité insuffisante d'eau en fin de gazéification d'une particule doit être prise en compte lors de la conception d'un réacteur industriel.

Pour cela, on peut prévoir, par exemple, la mise en place d'un co-courant (gaz-particules) permettant de transférer, de l'eau évaporée, provenant de la couche supérieure des grosses particules, vers les petites particules, en fin de gazéification, située vers la partie terminale du « tapis roulant ».

Malgré son aspect partiel notre modèle nous semble utilisable pour accéder à des ordres de grandeur des données nécessaires à l'élaboration d'une première étude technico-économique visant à évaluer un procédé dont la réaction de gazéification se ferait à haute température.

VI - ETUDE TECHNICO-ECONOMIQUE D'UN PROCEDE

Dans le cadre de l'étude d'un procédé de gazéification comme celui que nous étudions, les avantages et les inconvénients du procédé doivent être mis en perspectives avec la possibilité d'un procédé industriel. En effet, le facteur d'échelle va permettre d'améliorer certains points comme le rendement énergétique et créer de nouveaux besoins avec des consommations d'eau ou de graphite plus importantes par exemple. De plus un procédé industriel complet va demander la mise en place d'étapes supplémentaires en amont et en aval de la gazéification pour aller de la biomasse jusqu'au biodiesel (procédés Biomass to Liquid ou BtL).

L'ensemble de ces étapes et consommations vont déterminer l'investissement nécessaire et le coût de fonctionnement d'une unité de fabrication. Ce sont ces coûts qui établiront le prix du carburant pour le consommateur et la compétitivité d'un procédé par rapport aux autres.

L'étude qui suit est une première évaluation d'une chaîne complète incluant la gazéification par arc électrique sur bain de verre fondu. Nous nous servirons de l'outil ProSimPlus pour construire notre modèle, en nous aidant des études déjà menées au sein du DEN/GRE/DTN/SE2T/LTE sur un procédé de gazéification de biomasse allothermique, le projet GALACSY.

VI - 1 - Description du projet GALACSY

Le projet GALACSY (Gazéification Allothermique de la Ligno-Cellulose Appliquée à la production de bio-Carburant de Synthèse) s'inscrit dans un projet de valorisation à grande échelle de biomasse-lignocellulosique. L'énergie utilisée pour la gazéification est uniquement d'origine externe (allothermique), visant ainsi à l'amélioration du bilan matière par rapport aux procédés autothermiques. L'apport d'énergie pour ce procédé se fait grâce à des torches à plasma de 20 MW, ayant la capacité de gazéifier environ 92 t.h^{-1} de biomasse à 30 % d'humidité.

C'est le procédé le plus proche de la gazéification par arc électrique dont l'étude a déjà été réalisée. Il nous permet d'utiliser une grande partie de la simulation déjà effectuée, la plus grande différence portant sur le gazéifieur lui-même et son bilan matière.

Les résultats obtenus nous permettront donc une comparaison des procédés de gazéification en nous affranchissant du reste du procédé de production du biocarburant.

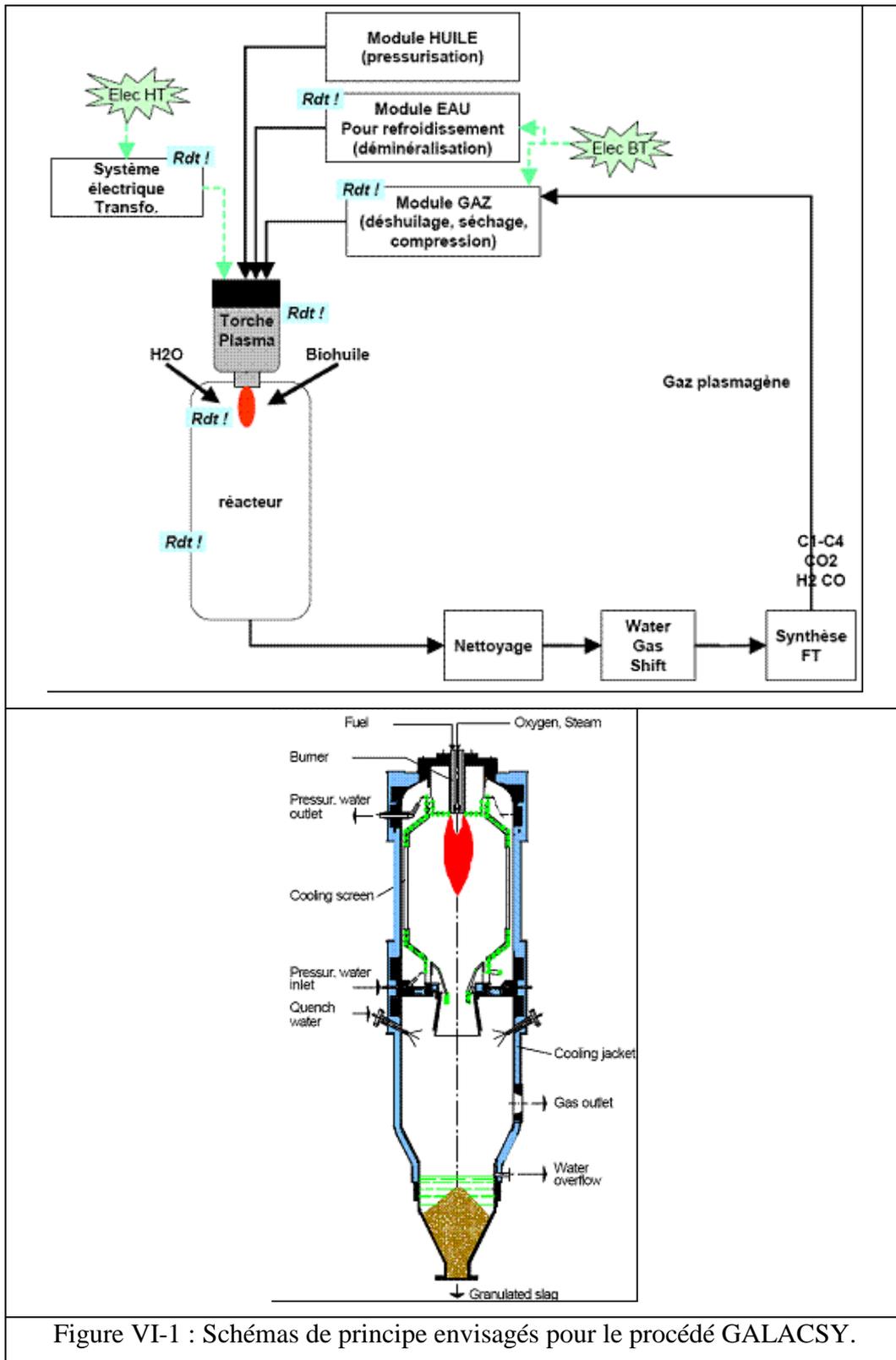


Figure VI-1 : Schémas de principe envisagés pour le procédé GALACSY.

VI - 2 - Objectif et démarche de l'étude

VI - 2 - 1 - Objectif

Il s'agit d'extrapoler les éléments issus du fonctionnement d'un prototype à une échelle industrielle pour dimensionner le réacteur de gazéification qui représente la principale différence entre les procédés. Ce dimensionnement fait partie d'un processus d'évaluation dont les grandes étapes sont les suivantes :

- Modélisation des procédés élémentaires et des opérations unitaires (dont le réacteur de gazéification).
- Simulation d'enchaînements de procédés qui sera réalisée grâce à un logiciel de simulation de procédés (ProSimPlus) (cf. III - 6 - 2 -). Elle consiste à construire l'enchaînement de procédés sous ce logiciel pour calculer les bilans matière et énergie.
- Dimensionnement des équipements.
- Estimations des coûts : Il s'agit d'estimer l'investissement total et les coûts opératoires.
- Calcul économique : Il s'agit d'évaluer la rentabilité économique de l'enchaînement.

Il est important de noter que l'évaluation suit une démarche itérative, en effet, les hypothèses de calculs seront affinées à chaque étape au fur et à mesure de l'obtention des résultats de calculs.

VI - 2 - 2 - Démarche

Les étapes de cette évaluation retenues pour notre procédé et sur lesquelles nous nous attarderons sont :

- La simulation technique et économique d'un réacteur de gazéification de biomasse par arc, sur bain de verre. Les données seront issues des bilans matières du réacteur de gazéification du Laboratoire et les données économiques seront extrapolées par rapport à des réacteurs à arc existants en sidérurgie ou en verrerie.
- L'évaluation économique d'une filière de production de BtL (Biomass to Liquid) où l'on inclut ce procédé allothermique.

Les données utilisées lors de l'évaluation économique sur les opérations unitaires entourant la gazéification seront déduites des chiffres validés pour le projet GALACSY. En effet, il s'agit d'un réacteur de gazéification allothermique sur lequel a été menée une étude technico-économique complète ([Setier et Boissonnet, 2009](#)). Les coûts et investissements sur un tel procédé sont les estimations, dont nous disposons actuellement pour construire notre modèle, les plus proches de notre configuration.

VI - 3 - Périmètre de l'étude

L'étude porte ici sur un réacteur de gazéification de biomasse à arc plasma comprenant un bain de verre. La biomasse utilisée sera un modèle de biomasse type dont la formule brute est $C_6H_9O_4$ et avec une humidité de 25 %. Elle est représentée dans le logiciel ProsimPlus par plusieurs corps modèles. Les gaz seront eux des corps classiques (CO , CO_2 , H_2O , hydrocarbures légers...).

- Les propriétés essentielles pour l'évaluation sont les suivantes :
- Composition en C, H, O : rôle pour le bilan matière
- Fraction d'eau et d'inorganique : rôle pour le bilan matière
- Taille des particules de solide : influence sur l'injection, coût du broyage
- PCI : rôle dans le bilan énergétique

Charge	Unités	Biomasse modèle
Composition C, H, O		$C_6H_9O_4$
Fraction d'eau	% m	25 %
Taille des particules	mm	20
PCI	$MJ.kg^{-1}$	13,6
Tableau VI-1 : Caractéristiques de la biomasse en entrée de procédé.		

Une fois effectuée l'évaluation détaillée de l'opération unitaire de gazéification, on évaluera son intégration dans une chaîne de valorisation pour produire du biocarburant.

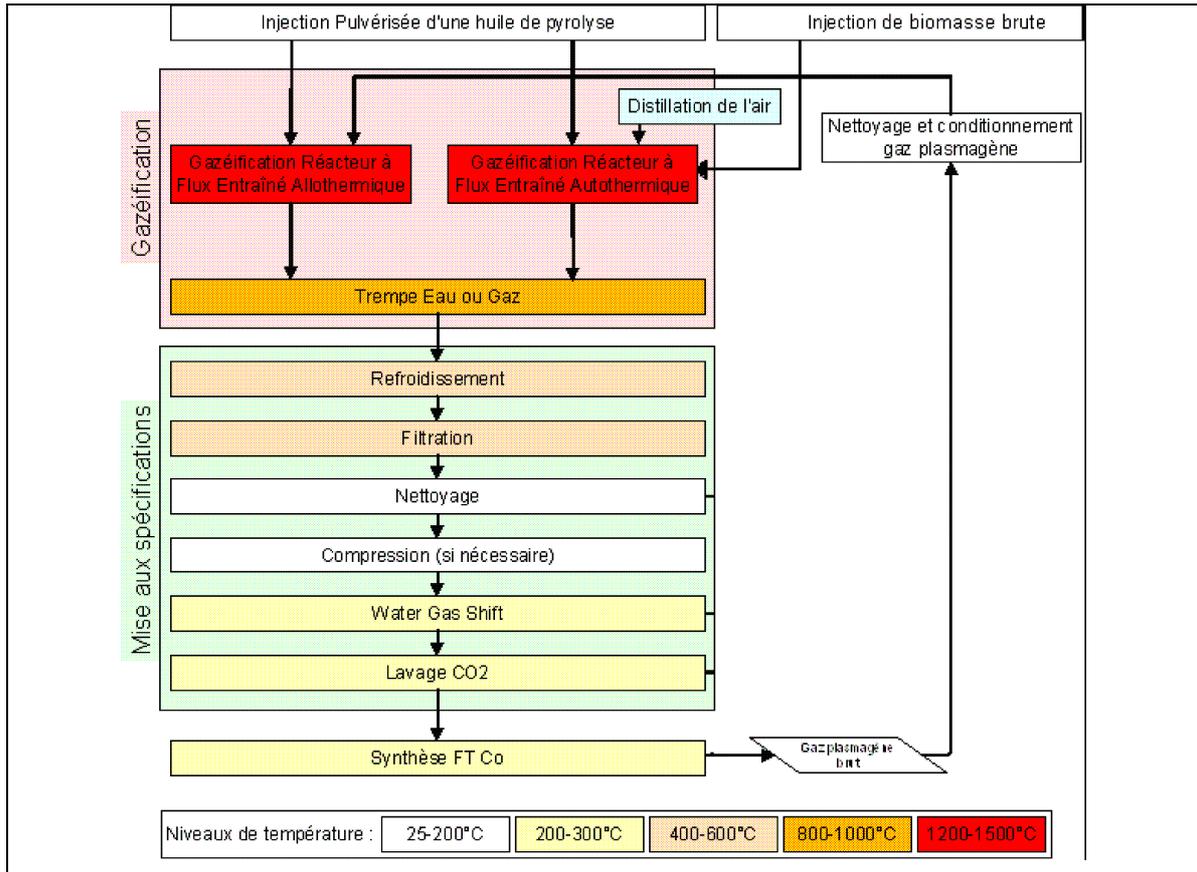


Figure VI-2 : Exemple d’enchaînement de procédé utilisé pour le projet GALACSY en comparaison avec un procédé autothermique.

Les hypothèses faites sur le fonctionnement d’un réacteur industriel sont basées sur les bilans matières d’un essai de gazéification en continu réalisé dans le réacteur plasma : l’essai n°8 dont nous avons donné les résultats dans le Chapitre III (cf. IV - 1 - 4 -).

Les valeurs sur lesquelles nous pouvons nous baser pour notre étude sont les masses mesurées avant et après essais et le bilan matière qui en découle :

- Quantité de biomasse anhydre injectée : 1400 g
- Quantité de cendres + résidu carboné solide : 24 g (soit 1,7 % du bilan matière total)
- Bilan matière gazeux : 98,3 %

La rentabilité d’une installation dépend aussi de sa capacité de production. Les estimations seront donc faites sur une installation de grande taille, soit 400 MW. En comparaison avec le projet GALACSY, ce dimensionnement correspond à un débit de biomasse humide d’environ 110 t.h⁻¹. A partir de ce débit et du bilan matière de référence nous pouvons calculer les débits de gaz et de résidus produits par heure pour un procédé :

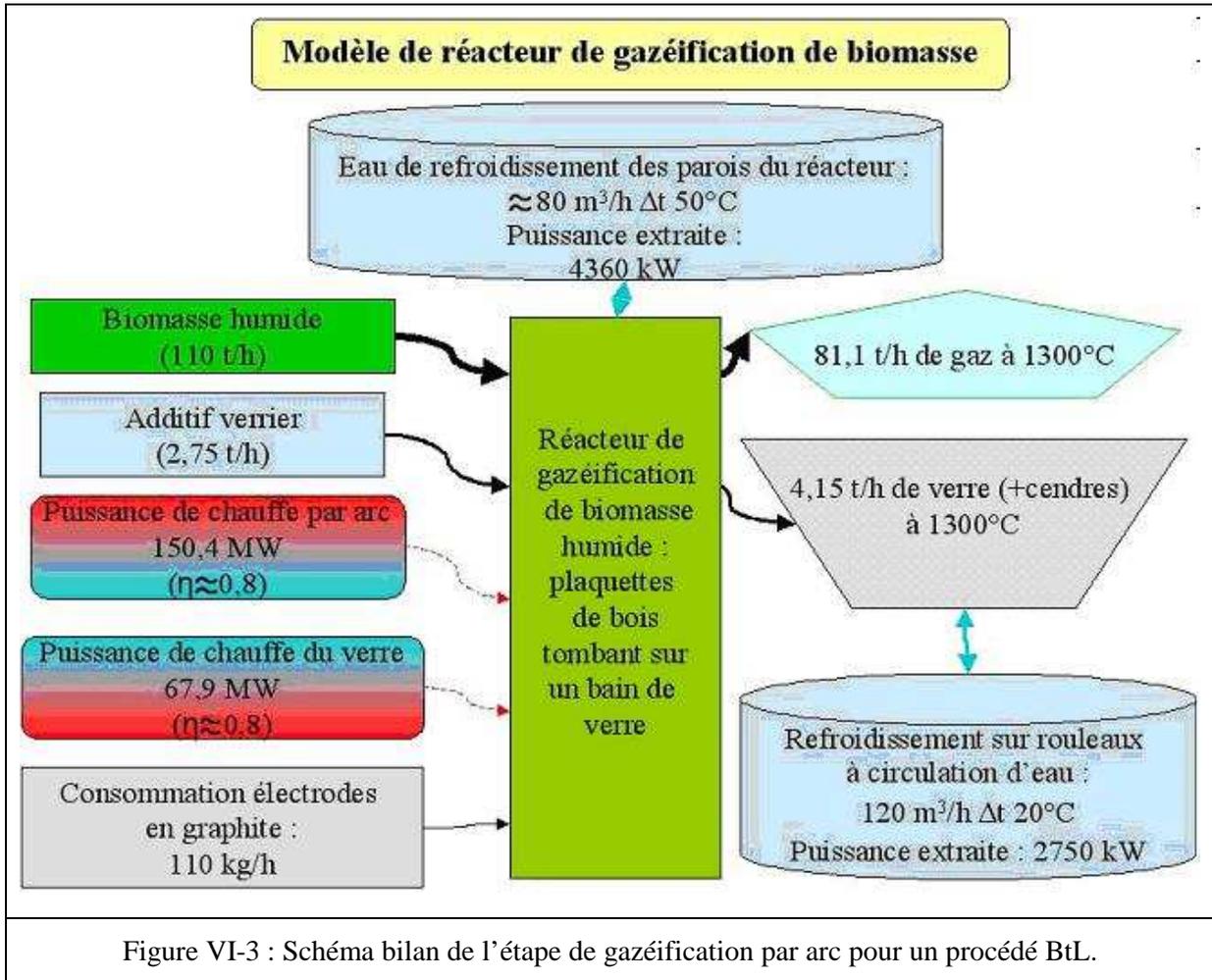
Débit de biomasse humide (25 %)		110 t.h ⁻¹
Débit de biomasse anhydre		82,5 t.h ⁻¹
Espèces	% massiques par rapport à la biomasse anhydre	Débits en t.h ⁻¹
Gaz	98,3	81,09
Cendres + résidus carbonés	1,7	1,4
Tableau VI-2 : Bilan des débits pour le procédé.		

Ce bilan matière nous permet d'estimer à 81 t.h⁻¹ la production de gaz et à 1,4 t.h⁻¹ la production de cendres. Les gaz seront acheminés vers les unités de nettoyage (élimination de CO₂ et CH₄), puis vers un shift ou un ajout de H₂ externe pour ajuster le rapport H₂/CO à 2 pour correspondre aux nécessités d'une synthèse Fischer-Tropsch (FT). Dans notre procédé nous avons fait le choix d'une étape de shift pour ajuster la quantité d'hydrogène car les données sur l'apport d'hydrogène externe ne sont pas connues avec suffisamment de précisions sur les quantités concernées. L'équation bilan de cette étape se présente comme suit : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$.

Les cendres produites vont être prises en charge par le bain de verre. On considère que dans un four modèle de type « four de verrier » le débit d'additif verrier nécessaire à l'écoulement de la biomasse à sa surface est de 2750 kg.h⁻¹. Par conséquent en sortie du procédé nous aurons un débit de 4,15 t.h⁻¹ du mélange verre et cendres.

Une autre donnée que nous pouvons entrer dans notre modèle de gazéifieur est la consommation en graphite des électrodes. Dans le cas du réacteur de gazéification du Laboratoire, la consommation moyenne des électrodes que nous utilisons est de 10 g de carbone par heure, soit 10 g de carbone par kilogramme de biomasse gazéifié. Cela représente une consommation de 110 kg.h⁻¹ pour notre unité de gazéification à échelle industrielle. Pour les fours de fonderie la consommation maximale est estimée à 7 kg.t⁻¹ de produit traité ([Masson, 2005](#)) ce qui représente une consommation de près de 800 kg.t⁻¹ dans notre gazéifieur. Nous faisons le choix de garder la consommation en graphite provenant de notre réacteur à petite échelle car elle nous semble plus proche de nos besoins que la consommation en graphite nécessaire à la fonte de métaux.

L'ensemble de ces données nous permet de construire un premier modèle de gazéifieur que nous résumons sur la Figure VI-3 :



VI - 4 - Bilan matière et bilan énergie

Les bilans qui doivent être considérés dans une simulation économique incluent l'ensemble des étapes de la filière BtL. Pour cela des hypothèses sont faites sur la transformation des gaz par procédés Fischer-Tropsch qui nous permettent de passer des données d'entrée du procédé de gazéification (débits, humidité...) aux bilans en sortie de procédé.

VI - 4 - 1 - Données d'entrée du gazéifieur

Biomasse utilisée	Plaquettes forestières
Humidité de la biomasse	25 %
Débit de charge (biomasse humide) en entrée du gazéifieur	110 t.h ⁻¹
Rayon de collecte de la biomasse	300 km
PCI équivalent Biomasse anhydre	18 MJ.kg ⁻¹
PCI charge de gazéification	13,6 MJ.kg ⁻¹
Tableau VI-3 : Débits et puissances en entrée du gazéifieur.	

VI - 4 - 2 - Hypothèse sur la filière BtL

Pour la filière "BtL", l'enchaînement de procédé est identique pour les procédés GALACSY et pour le nôtre. Il peut être décrit simplement par la succession de trois étapes principales:

- Gazéification de la charge, production d'un gaz riche en CO et H₂ (gaz de synthèse).
- Conditionnement du gaz de synthèse, pour ajuster le ratio H₂/CO (shift), éliminer l'inerte principal (CO₂), éliminer les polluants susceptibles d'empoisonner le catalyseur FT (soufrés, azotés,...) et comprimer le gaz pour atteindre les 30 bars en entrée de FT.
- Synthèse FT puis hydrocraquage des produits pour obtenir des carburants classiques.

Pendant la phase de simulation, nous avons effectué des hypothèses pour simplifier l'étude :

- La biomasse qui alimente le procédé est composée de plaquettes forestières dont on rectifie le taux d'humidité pour obtenir de la biomasse à 25 % d'humidité.
- Le procédé considéré est continu. Les phases transitoires ne sont pas prises en compte.
- Nous avons estimé que l'équilibre thermodynamique est atteint dans le gazéifieur, ce qui permet d'obtenir une conversion quasi-totale de la biomasse.

VI - 4 - 3 - Bilans matières issus de la simulation

Le rendement matière de notre procédé est évalué à l'aide d'un critère : l'indice C5+ qui est le ratio entre la masse (naphta + kérosène + gazole produite) et la masse de biomasse.

$$\eta_{C5+} = \frac{Q_{gazole} + Q_{naphta}}{Q_{biomasse_sèche}}$$

Le logiciel ProSimPlus nous a permis de calculer le rendement matière en incluant notre procédé de gazéification original. L'indice C5+ obtenu est de 20,6 %, ce qui nous permet de calculer le débit de charge d'une unité et son débit de production de carburant.

Nombre d'heure de fonctionnement	7500 h
Débit de charge (biomasse humide) entrée de gazéifieur	110 t.h ⁻¹
Débit de biomasse sèche	82,5 t.h ⁻¹
Rendement matière de la filière BtL	20,6 %
Débit de carburant (C5+)	17 t.h ⁻¹
Tableau VI-4 : Débits des unités de gazéification.	

VI - 4 - 4 - Bilans énergétiques issus de la simulation

La définition générale du rendement énergétique de tout système est la suivante :

$$\eta_{\text{énergétique}} = \frac{\text{Energie _ valorisable}}{\text{Energie _ fournie}}$$

Ici l'énergie valorisable se trouve sous trois formes : énergie thermique (récupérées lors des refroidissements de flux de matière), énergie électrique (valorisation des sous produits) et énergie présente sous forme de PCI contenu dans les produits du procédé.

De même, l'énergie apportée au système le sera soit sous forme thermique (chauffage des flux de matières, apport d'énergie aux réactions), soit sous forme électrique (travail de compression, apport d'énergie aux réactions) et bien entendu sous forme de PCI par la biomasse en entrée ainsi que toutes les autres entrées de matière.

L'ensemble de l'énergie thermique produite dans le procédé étant réintroduite directement sous forme de chaleur, l'énergie thermique valorisable en sortie est nulle, le rendement énergétique du procédé se définit donc de la façon suivante :

$$\eta_{\text{procédé}} = \frac{E_{\text{matière PCI valorisable (C5+)}}}{E_{\text{matière PCI entrée (B10 ou BH 28)}} + E_{\text{électrique entrée}}}$$

Comme le procédé demande un apport d'énergie électrique, nous définissons également un rendement en énergie primaire, en considérant que cette énergie électrique est produite à partir d'énergie fossile ou hydroélectrique avec un rendement de 33%. Soit :

$$\eta_{\text{énergie primaire}} = \frac{E_{\text{matière PCI valorisable (C5+)}}}{E_{\text{matière PCI entrée (B10 ou BH 28)}} + \frac{E_{\text{électrique entrée}}}{0.33}}$$

L'énergie contenue dans la biomasse l'est sous forme de PCI, dont la valeur moyenne considérée ici est : $PCI_{\text{biomasse}} = 2,5 \text{ MJ.mol}^{-1} = 18400 \text{ kJ.kg}^{-1}$ ([Boissonnet, 2005](#))

Le débit de biomasse entrant dans le procédé étant de 82 t.h^{-1} , soit 22.4 kg.s^{-1} , la puissance introduite par la biomasse se calcule :

$$P = PCI_{\text{biomasse}} * Q_{\text{biomasse}} = 412 \text{ MW}$$

VI - 4 - 4 - 1 - Energie contenue dans le gazole en sortie

Le pouvoir calorifique des hydrocarbures, exprimé en kJ.kmol^{-1} est calculé par la corrélation suivante ([Boissonnet, 2008](#)) :

$$PCI_{C_nH_{2n+2}} = 612270n + 207820$$

En fonction du ratio entre les différents hydrocarbures produits on considèrera le PCI égal à 4200 kJ.mol^{-1} .

VI - 4 - 4 - 2 - Données énergétiques :

Les données issues des bilans sur le procédé nous permettent de calculer les puissances en entrée et en sortie du gazéifieur ainsi que les consommations électriques et les rendements. Ces données qui seront utiles pour l'évaluation des investissements et des coûts de production sont récapitulées dans les tableaux suivants :

Puissance apportée par la biomasse	412 MW
Puissance apporté par les arcs électriques	150 MW
Puissance apporté par la chauffe du verre	68 MW
Tableau VI-5 : Puissances aux bornes du gazéifieur.	

Puissance de séchage/broyage	10 MW
Puissance électrique pour les arcs électriques	150 MW
Puissance électrique pour le verre	68 MW
Puissance pour les compressions	18 MW
Puissance pour le shift	4 MW
Puissance récupérée (eau de refroidissement)	-7 MW
Puissance électrique à fournir (+12% des consommateurs principaux)	254 MW
Tableau VI-6 : Consommation électriques.	

Puissance fournie par l'entrée de la biomasse	412 MW
Puissance électrique consommée	245 MW
Puissance contenue en C5+ (PCI de 42 MJ.kg ⁻¹)	300 MW
Rendement global du procédé	25 %
Rendement en énergie primaire de la filière BtL	15 %
Tableau VI-7 : Rendements énergétiques de la filière BtL.	

VI - 5 - Évaluation des investissements

VI - 5 - 1 - Dimensionnement

Il s'agit de déterminer la taille du réacteur la plus appropriée du réacteur pour que la production, l'alimentation en biomasse et en consommable soient optimales. Jusqu' à présent nous avons considéré des bilans pour une unité de 110 t.h⁻¹, mais il est possible d'envisager par exemple de fonctionner avec 10 unités plus petites de 11 t.h⁻¹. Dans le cadre du projet

GALASCSY, ce sont six unités de 10t/h qui ont été retenues pour parvenir à traiter 50 t.h⁻¹, dont un réacteur de sécurité pour assurer la maintenance des électrodes des torches plasma.

Dans notre cas, les réacteurs qui ont une configuration proche de celle que nous désirons sont les fours à arcs électriques de sidérurgie dont les capacités varient entre 5 et 50 t.h⁻¹ (Cf. Tableau VI-8). Par conséquent nous pouvons choisir d'utiliser une série de four de 10 t.h⁻¹ ou bien deux fours de 50 t.h⁻¹ nous permettant de traiter la quantité de biomasse désirée.

Modèles	Diamètre intérieur de l'enceinte du four (mm)	Capacité nominale (t.h ⁻¹)	Capacité nominale du transformateur (KVA)	Diamètre des électrodes (mm)
HX 0,5	1800	0,5	650	150
HX 1,5	2100	1,5	1250	200
HX 3	2500	3	2500	250
HX 5	3000	5	3200	300
HX 10	3500	10	5500	350
HX 15	5500	15	14000	700
HX 20	6500	20	16000	800
HX 40	8500	40	16000	1200
HX 50	8500	50	16000	1200

Tableau VI-8 : Exemples de paramètres techniques pour des fours à arc électrique types HX (Shenggang Electric Co., Ltd.).



Figure VI-4 : Exemple d'un four à arc électrique de sidérurgie de type HX (ici HX 70) (par Xian Taoyuan Metallurgical Equipment Engineering Co., Ltd.) ([Alibaba, 2011](#)).

Bien sûr, ces fours de sidérurgie ne sont que des modèles pour les fours de gazéification que nous envisageons : leurs dimensions, la présence d'un laitier à éliminer et le chauffage par arc électrique avec des électrodes en graphite en font les plus proches actuellement sur le marché.

VI - 5 - 2 - Coût des réacteurs

Pour réaliser une estimation du coût d'un réacteur tel que nous l'envisageons, il nous faut nous baser sur des investissements effectués pour des réacteurs proches comme les fours à arcs électriques de sidérurgie ou les fours de verrier.

Les fours à arcs électriques dont nous avons les prix sont des fours de sidérurgie d'importation chinoise livrés clés en main ([Alibaba, 2011](#)). Dans les cas que nous avons trouvés, pour une capacité nominale de 100 t.h^{-1} le prix hors taxe annoncé est de 1000000 US \$ (700 000 €).

Concernant les fours de verrier, un exemple récent d'investissement nous est donné par Saint-Gobain qui investit 25 M€ pour un four type « float » d'une capacité de 650 t.jours^{-1} . L'investissement ramené à une capacité de 110 t.h^{-1} nous donne un investissement de 98 M€.

Pour le projet GALACSY, le coût pour les six réacteurs allothermiques a été estimé à 180 M€. Ce prix comprend 96 M€ pour les six torches plasmas et 84 M€ pour les six réacteurs.

Au vue des adaptations nécessaires entre les fours existants et un four de gazéification, des taxes à l'importation et du coût de développement d'un tel projet nous avons décidé de prendre un coût global d'investissement pour une unité de 110 t.h^{-1} en nous basant principalement sur les estimations faites pour le projet GALACSY. Nous prendrons donc un prix de 100 M€ pour l'investissement du réacteur.

VI - 5 - 3 - Autres investissements

En plus du réacteur toutes les unités de la chaîne de production BtL nécessitent un investissement. Ceux-ci comprennent l'ensemble des équipements, montés sur site.

Les unités ajoutées à la gazéification sont :

- la préparation de la biomasse (séchage et broyage),
- la compression du gaz de synthèse pour la synthèse Fischer-Tropsch,
- l'épuration du gaz de synthèse,
- la synthèse Fischer-Tropsch,
- les chaudières et les utilités.

Les évaluations faites pour le projet GALACSY nous serviront de référence car ces opérations sont identiques. Seuls les débits changent entre les deux procédés. Pour calculer l'investissement nécessaire avec les débits que nous désirons, nous utilisons la formule suivante :

$$I_1 = I_2 * (D_1/D_2)^{0,7} \text{ avec } I \text{ pour les investissements faits}$$

D pour les débits des différents procédés

Le procédé 1 étant le procédé à évaluer et le 2 le procédé connu.

Unités	D2 (t.h^{-1})	D1 (t.h^{-1})	I2 (M€)	I1 (M€)
Séchage/Broyage	92,3	110	60	67
Épuration	61	81	46	56
Compression	61	81	11	13
Synthèse Fischer-Tropsch	61	81	61	74

Tableau VI-9 : Calcul de l'investissement par rapport au procédé GALACSY.

Pour les investissements liés à l'étape de water-gas shift et ceux en rapport avec les chaudières et les utilités nous faisons une estimation à respectivement 10 et 20 M€.

Au total les investissements réalisés sont évalués comme suit :

Séchage/Broyage	67	M€
Gazéifieur	100	M€
Shift	10	M€
Épuration	56	M€
Compression	13	M€
Fischer-Tropsch	74	M€
Chaudières et utilités	20	M€
Total	340	M€
Tableau VI-10 : Récapitulatif des investissements calculés pour un procédé BtL avec gazéification par arc.		

VI - 6 - Calculs économiques

VI - 6 - 1 - Hypothèses

Les principales hypothèses prises pour réaliser cette évaluation sont les suivantes :

- Taux de fonctionnement = 7500 h.
- Le prix d'achat de l'électricité est fixé à 54 €/MWh¹.
- En considérant un transport de 300 km et en utilisant l'équation d'un coût de transport égal à $2+0.07*\text{nombre de km}$, on arrive à 23 €/t pour le transport auquel on ajoute 60 €/t de fabrication de plaquettes. Ceci donne un coût des plaquettes livrées usine égal à 83 €/t.
- Le temps de retour sur investissements est fixé à 25 ans.
- Dans les frais opératoires sont comptabilisés les consommations d'électrodes et de réfractaires et un appoint d'amine pour l'élimination du CO₂.

VI - 6 - 2 - Evaluation du coût du produit

En fonction de ces hypothèses, de l'investissement total que nous avons calculé ci-dessus, des bilans matière et énergie du procédé nous pouvons calculer le prix de revient du produit final.

L'investissement total engagé (I2) pour débiter un projet correspond à l'investissement total calculé qui est l'investissement total pour les équipements montés (I1), auquel on ajoute un montant pour provisions et sur lequel on prévoit également un pourcentage pour absorber les variations économiques et les imprévus. Chacune de ces sommes représente entre 0 et 20 % de l'investissement. Par conséquent I2 varie dans notre cas de 340 à 476 M€.

Le prix du produit final dépend également des frais opératoires. Ceux-ci correspondent au coût de la charge, au prix de l'électricité, aux dépenses pour les utilités et les consommables qui sont égales à 0,9 % de I1 d'après l'IFP ([Chauvel, 2001](#)). Ces frais peuvent être allégés par la valorisation de sous-produits. La main d'œuvre sera elle aussi comprise dans les frais opératoires.

Ces investissements doivent être amortis pour garantir la pérennité des installations. Le capital amortissable correspond non seulement à l'investissement pour les équipements montés (I1) mais aussi aux frais liés par exemple à l'ingénierie ou aux dépôts de licences qui doivent être remboursés par la vente du produit. Pour chacun de ces capitaux des références sont prises en fonction de l'expérience industrielle acquise. Ces références se retrouvent dans un ouvrage, ([Chauvel, 2001](#)) et sont les suivantes :

Pour le capital fixe :

- 25 % de I2 pour le stockage et les services généraux
- 15 % de I2 pour l'ingénierie
- 15 % de I2 pour les pièces de rechange
- Un montant fixe de 0,5 M€ pour les frais de licence
- Pour les charges supplémentaires :
- 2 % de I1 pour les charges initiales
- 20 % de I1 pour les remboursements des intérêts intercalaires
- 25 % des frais opératoires selon l'IFP pour les frais de démarrage

Cela nous permet de calculer les dépenses annuelles nécessaires au fonctionnement d'une usine, ce sont les frais fixes. Ils représentent le remboursement des investissements sur 25 ans avec un taux d'intérêt fixé ici à $8 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$, les frais d'entretien annuel, les taxes et les assurances et les frais généraux et frais de siège de l'entreprise.

Les frais opératoires et les frais fixes représentent le coût opératoire annuel pour une usine. Ce coût opératoire, une fois rapporté à la production annuelle de carburant, nous permet de calculer un prix de revient pour un litre de produit finit.

L'ensemble de ces informations est reporté dans le Tableau VI-11:

Avec les hypothèses prises nous obtenons ici un prix au litre de 1,86 € pour le biodiesel produit par gazéification de biomasse sur bain de verre par arcs électriques. Ce prix reste élevé par rapport au marché du diesel actuel bien que compétitif si le prix du baril de pétrole augmente de nouveau.

Hypothèses			
Fonctionnement	7500 h/an		
Débit de charge	110 t/h		
Coût de la biomasse (25% d'humidité)	83 €/t		
Prix d'achat de l'électricité	54 €/MWh		
Consommation électrique	265 MW		
Production de C5+	17 t/h		
Investissements (I2)		408,00 M€	
Investissement total équipements montés (I1)	340,00 M€		
Provisions	34,00 M€	10% de I1	
Imprévus, variation économique	34,00 M€	10% de I1	
Frais opératoires (FO en M€/an)		198,85 M€/an	
Coût de la charge	87,45 M€/an		
Electricité	107,41 M€/an		
Valorisation des sous-produits	0,00 M€/an		
Dépenses d'utilités + autres produits	3,06 M€/an	0,9% de I1	(référence IFP)
Main d'œuvre	0,93 M€/an		
Capital amortissable (M€)		757,41 M€	
Capital fixe (M€)		632,90 M€	
Investissement BL	408,00 M€		
Stockages et services généraux	102,00 M€	25% de I2	(référence Chauvel p Service généraux)
Ingénierie	61,20 M€	15% de I2	(référence Chauvel p 186)
Pièces de rechange	61,20 M€	15% de I2	(référence Chauvel p 188)
Frais de licence	0,50 M€	montant fixe	(référence Chauvel p 192)
Charges supplémentaires (M€)		124,51 M€	
Charges initiales (catalyseurs,...)	6,80 M€	2% de I1	(référence Chauvel p 193)
Intérêts intercalaires	68,00 M€	20% de I1	(référence Chauvel p 194)
Frais de démarrage	49,71 M€	25% de FO	(référence IFP)
Frais fixes (M€/an)		98,71 M€/an	
Charges financières (amortissement+fond de roulement)	70,15 M€/an	25 ans	8,0% / an
Entretien	16,32 M€/an	4,0% / an	(référence Chauvel p 163)
Taxes et assurances	8,16 M€/an	2,0% / an	(référence Chauvel p 164)
Frais généraux et de siège	4,08 M€/an	1,0% / an	(référence Chauvel p 165)
Coût opératoire		297,56 M€/an	
Coût de transformation		2330,07 €/t traitée	
		1,86 €/L biodiesel	
		52,96 €/GJ	

Tableau VI-11 : Calculs des coûts pour un procédé BtL avec gazéification par arc.

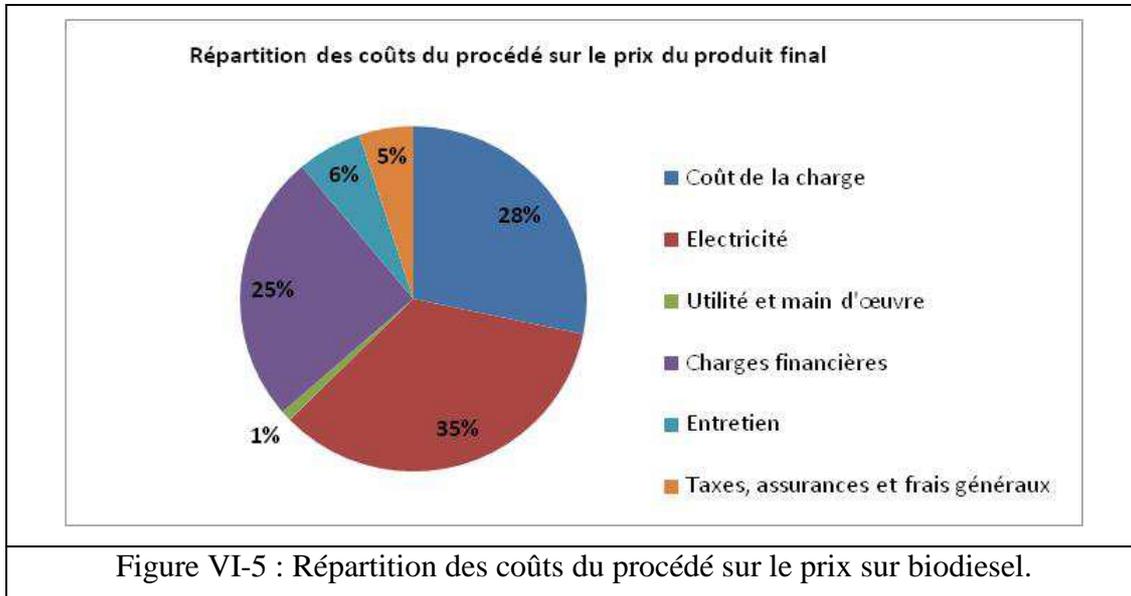
De même par rapport au prix du biodiesel trouvé lors de l'étude technico-économique du procédé GALACSY qui est de 1,59 €/L le procédé ne semble pas compétitif. Cependant cette première étude demande à être optimisée.

Pour cela la répartition des coûts dans le prix du produit fini (Cf. Figure VI-5) nous permet d'identifier les principaux contributeurs au prix final afin de les faire varier.

Le détail des coûts pour cette répartition est répartie en six postes de contribution :

- coût de la charge,
- électricité,

- utilités et main d'œuvre,
- charges financières : liées au remboursement des investissements et des intérêts,
- entretien,
- taxes, assurances et frais généraux.



Cette répartition nous montre que les trois contributeurs principaux au prix du produit fini sont : le coût de la charge, l'achat d'électricité et les charges financières. Ce sont ces facteurs qui pourront être optimisés lors de l'étude de sensibilité pour abaisser le prix du biodiesel.

VI - 7 - Étude de sensibilité

Procédés	GALACSY	Variations	Gazéification par arc	Variations
Coût de référence (€/L)	1,59		1,86	
+50% sur l'investissement (€/L)	1,90	+19,5%	2,17	+16,7%
-30% sur le coût de la biomasse (€/L)	1,50	-21%	1,74	-19,8%
+30 % sur le coût de la biomasse (€/L)	1,68	+12%	2,00	+14,9%
-30% sur le coût de l'électricité (€/L)	1,48	-11,9%	1,66	-17%
+30% sur le coût de l'électricité (€/L)	1,70	+14,8%	2,07	+24,7%
10 ans de temps de retour sur investissement (€/L)	1,84	+8,2%	2,32	+12,1%

Tableau VI-12 : Calculs de sensibilité pour les principaux contributeurs au prix du biodiesel.

Nous faisons varier les paramètres identifiés par la répartition des coûts. Ces paramètres sont similaires à ceux identifiés pour le procédé GALACSY, nous permettant ainsi la comparaison entre les deux procédés.

Cette étude de sensibilité nous montre que le procédé de gazéification de biomasse par arc plasma sur bain de verre est un procédé sensible aux variations du prix de la biomasse et de l'électricité. Cela paraît logique de dire que le prix d'un procédé est dépendant du prix de la matière première, mais cette forte influence doit nous pousser à trouver des solutions pour diminuer l'impact de ce prix. Pour cela on peut optimiser la récolte de la matière première par exemple, mais on peut aussi s'intéresser à d'autres sources de biomasses, plus rentables.

Les boues de stations d'épurations peuvent être une source non négligeable de l'approvisionnement. En effet il s'agit de biomasse humide que l'on peut sécher jusqu'à 25 % d'humidité et dont le prix de revient peut être nul car elles sont considérées comme des déchets. Notre procédé, grâce à l'utilisation du bain de verre comme support pour la biomasse permet la prise en charge de la forte minéralité de ces boues (jusqu'à 40 %). Bien sûr, l'utilisation exclusive d'une telle biomasse change considérablement le bilan matière, mais, utilisée en mélange, elle pourrait permettre une diminution du prix du biodiesel.

De même, le prix à la pompe pourrait être diminué par une valorisation des sous-produits issus du procédé. Nous n'avons pas pris en compte cette possibilité dans cette approche mais les frais opératoires s'en trouveraient réduits. Cela permettrait, de plus, l'amélioration du bilan carbone et la gestion des déchets.

Enfin, une des possibilités pour réussir la réduction des coûts de production est la multiplication du nombre d'unités fabriquées. En effet, même si le coût global augmente avec le nombre d'usines, les frais d'ingénierie, de licence ou les frais généraux s'en trouvent divisés entre les différentes unités.

VI - 8 - Conclusions

Cette première étude technico-économique nous permet d'établir un schéma de procédé BtL complet, mais aussi et surtout de comparer ce procédé à ceux existants ou à d'autres projet afin d'en connaître la compétitivité. Ici la comparaison avec GALACSY joue en faveur de ce dernier concernant le prix final du biodiesel avec 1,59 €/L au lieu de 1,86 €/L pour la gazéification par arc électrique sur bain de verre.

Il faut donc améliorer notre procédé pour que celui-ci soit plus compétitif. Cela peut passer par le choix de la matière première, une modification d'échelle des usines, la valorisation de sous-produits.

Mais il faut également compléter cette étude par un calcul sur le bilan carbone de l'ensemble du procédé. Celui-ci doit être meilleur que le bilan carbone d'une filière classique de production de carburant liquide à partir de pétrole. En effet, non seulement nous cherchons à nous affranchir des énergies fossiles, mais aussi à réduire l'impact de l'utilisation de ces énergies sur le climat.

Un nouveau procédé doit donc être le meilleur compromis possible entre production énergétique, bilan carbon et prix du produit fini.

VII - CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le but de nos travaux était l'étude d'un procédé de gazéification haute température (supérieure à 1200°C) visant à trouver une solution aux verrous technologiques de cette étape de la fabrication de biocarburants à partir de biomasse ligno-cellulosique :

- le prétraitement de la matière première,
- la production de goudrons,
- la prise en charge des cendres issues du procédé.

Les solutions apportées par le réacteur étudié se basent sur l'apport d'énergie par arc électrique permettant d'atteindre de hautes températures (de 600 à 1600°C) et sur l'utilisation d'un bain de verre comme support à la biomasse. Ces innovations techniques doivent nous permettre de fabriquer un gaz de synthèse (CO, H₂) propre, exempt de CO₂, de méthane, de molécules type benzène (C₃-C₁₀) et de goudrons, tout en minimisant le séchage et le broyage de la biomasse et en facilitant la prise en charge des cendres par leur incorporation au bain de verre.

Afin de tester ces solutions sur notre réacteur, nous avons choisi de réaliser des essais de gazéification en continu d'un modèle de biomasse : le bois de hêtre. Ces essais ont été menés avec une humidité de la biomasse allant de 8 à 28 % et à des températures comprises entre 650 et 1600°C. Les résultats de ces essais montrent :

- une composition des gaz riche en CO et H₂, en accord avec les prévisions thermodynamiques en fonction de la température,
- un rendement de conversion du carbone de la biomasse en gaz compris entre 84,6 et 98,8 % qui augmente avec les températures croissantes,
- une absence totale de goudrons dans les prélèvements en continu, dans les prélèvements par sondes, sur les parois et les filtres du circuit d'évacuation des gaz,
- une faible production de CO₂ (de l'ordre de 1 % vol),
- un taux de méthane inférieur à 0,1 % vol,
- des taux inférieurs à 30 mg.Nm⁻³ pour les molécules en C₃-C₁₀ et des quantités qui diminuent avec l'augmentation de la température.

Nous pouvons donc conclure de ces essais que le procédé permet une gazéification efficace de la biomasse y compris avec un taux d'humidité important de 28 %. En effet, dans ce cas, la stœchiométrie de la réaction $C_6H_9O_4 \rightarrow 6 CO + 6,5 H_2$ est assurée par l'eau interne

à la biomasse et ne nécessite aucun apport externe. Le gaz obtenu est riche en CO et H₂ et ne contient que peu de polluants. Les opérations de nettoyage des gaz ultérieures, obligatoires pour la suite dans un procédé Fischer-Tropsch s'en trouvent facilitées et leur coût réduit.

Concernant la préparation de la matière première, des essais de gazéification de particules centimétriques (jusqu'à 18 mm de diamètre), dans notre réacteur et en thermobalance, nous ont permis de conclure sur l'efficacité d'un bain de verre en tant que support physique pour la biomasse. En effet, celui-ci maintient la biomasse au contact de la zone chaude du réacteur permettant la réaction complète de la particule quelle que soit sa taille. Seul le temps de la réaction e gazéification augmente avec la taille de la particule. L'utilisation de biomasse grossièrement broyée nécessitera donc un dimensionnement adéquat, tout à fait réalisable, du réacteur afin de laisser le temps nécessaire à la réaction complète de se produire.

Concernant l'incorporation des cendres de la biomasse dans le verre, la dizaine de kilogrammes de hêtre gazéifiés lors des essais n'a pas suffi pour laisser une empreinte significative dans le verre.

Par conséquent, afin de compléter ce travail expérimental d'autres essais peuvent être envisagés :

- des essais sans balayage d'argon,
- des essais avec une biomasse plus chargée en matière minérale,
- des essais avec des verres de compositions différentes.

De même, la configuration et surtout la taille du réacteur ne nous ont pas permis de réaliser des mesures suffisamment précises pour obtenir un bilan énergétique : il serait souhaitable que ces travaux se poursuivent par d'autres essais afin d'évaluer les quantités d'énergie apportées respectivement par le plasma et par le verre. En effet il serait intéressant de réserver l'usage de l'arc électrique au chauffage de l'atmosphère et d'apporter au verre l'énergie sous une autre forme, par exemple, par induction.

L'étude de ces nouvelles solutions techniques permettrait certainement d'améliorer le procédé.

Cela permettrait, entre autres, d'affiner les modèles que nous avons réalisés. Ceux-ci représentent les transitoires thermiques à l'intérieur d'une particule et ne tiennent pas compte

des réactions chimiques qui interviennent lors de la pyrolyse-gazéification. Ils nous permettent néanmoins d'appréhender la cinétique de la réaction car le transfert thermique est le phénomène limitant dans le cas de grosses particules soumises à de fortes températures (supérieures à 1000°C). Mais l'apport de connaissances plus précises sur les sources d'énergie et l'incorporation des réactions chimiques au modèle permettraient une prédiction plus fine de la cinétique et surtout une prédiction sur la qualité du gaz produit.

Toutes ces informations pourraient compléter l'étude technico-économique que nous avons réalisée. Celle-ci se base sur une technique à l'étude : le projet GALACSY et ne diffère de celui-ci que par sa technique de gazéification. Les résultats obtenus montrent une différence de prix du produit fini faible, même en tenant compte des incertitudes de nos estimations. L'amélioration du procédé et de sa modélisation nous permettrait une estimation plus fine et l'obtention de coûts de production plus faibles, grâce à l'amélioration du procédé et à des traitements moins lourds de la biomasse et des gaz de procédé.

Cette étude préliminaire de la gazéification de biomasse humide en ambiance plasma sur bain de verre a donc montré le potentiel de ces solutions techniques pour répondre aux difficultés actuelles de la gazéification. Les perspectives d'études sont nombreuses en vue d'améliorer le procédé pour répondre notamment à l'exigence d'un rendement énergétique correct. Cependant, l'utilisation des hautes températures et d'un support physique à la biomasse tel qu'un bain de verre, sont bel et bien des solutions techniques efficaces pour la production d'un gaz de synthèse propre, sans goudrons, à partir d'une biomasse dont la préparation est minimale.

VIII - BIBLIOGRAPHIE :

ADEME, Critt Bois, Fibois, CTBA (2001). "Mesure des caractéristiques des combustibles bois."

ADEME/PROCEDIS (2004) "Pyrolyse – Gazéification de déchets solides. Etat de l'art des procédés existants."

ADEME (2008). "Référentiel combustible bois énergie : les plaquettes forestières – Définitions et exigences."

ADEME (2010) "Evaluation du gisement de bois pour l'énergie" <http://www.dispo-boisenergie.fr/general/resultat>

Advanced Plasma Power, (2011). <http://www.advancedplasmamapower.com/>

Albertini, D., (2009). "Amertume à Arras après la fermeture d'Arthélyse." L'usine nouvelle, 6 février 2009.

Alibaba.com. Consulté en Juillet 2011 : <http://french.alibaba.com/products/electric-arc-furnace.html> et <http://french.alibaba.com/product-gs/steelmelting-electric-arc-furnace-275461481.html>

Antal, M. J. (1985). "Biomass pyrolysis - A review of the litterature Part II: Lignocellulose pyrolysis, Advances in solar Energy", Plenum Press, 175.

Antal, M. J. and G. Varhegyi (1995). "Cellulose pyrolysis kinetics – the current state of knowledge", Industrial & Engineering Chemistry Research **34**(3): 703-717.

Antal, M. J., G. Varhegyi, et al. (1998). "Cellulose pyrolysis kinetics: Revisited." Industrial & Engineering Chemistry Research **37**(4): 1267-1275.

Babu, S. P. and H. Hofbauer (2004). "Overview of gasification." Science in thermal and chemical biomass conversion, Victoria, Vancouver Island, BC, Canada.

Ballerini D and Alazard-Toux N (2006). "Les biocarburants, Etats des lieux, perspectives et enjeux du developpement." Technip, France. ISBN : 2-7108-0869-2.

Baromètre Eur'Observer (2010) "Etat des énergies renouvelables en Europe – Edition 2010".

Baronnet, J.M., Sanon, A., Debbagh-Nour, G. "ALEX : Un code de calcul des propriétés thermodynamiques et des coefficients de transport des jets de plasma thermique". Procédés Electriques dans des traitements de surface, DOPEE 85, Paris.

Baumlin, S., F. Broust, et al. (2006). "Production of hydrogen by lignins fast pyrolysis." International Journal of Hydrogen Energy **31**(15): 2179-2192.

Berthelot, A., Dasilvaperes, D., Chantre, G., Nguyen-The, N., Fraysse, J.Y., "Cultures énergétiques dédiées: contexte, enjeux et perspectives.", SIPHEM, La Réole, 11 Décembre 2009, France.

Boissonnet, G. and J. M. Seiler (2003). "Approche thermodynamique des transformations de la biomasse", Rapport CEA. **R-6025**.

Boissonnet, G., (2005). "Comparaison de plusieurs procédés de gazéification de la biomasse en vue de produire des carburants de type Fisher-Tropsh." Note Technique CEA : DTN/SE2T/LPTM/05-88.

Boissonnet, G., Duchadeau, A., (2008). "Développement de procédés élémentaires et simulation d'enchainements de procédés sous ProsimPlus." Note technique CEA : DEN/DTN/SE2T/LPTM/2008-269.

Boroson, M. L., Howard, J. B., et al. (1989). "Hétérogeneous cracking of wood pyrolysis tars over fresh wood char surfaces.", Energy & Fuels **3**(6): 735-740.

Boutin, O., Ferrer M., et al. (1998). "Radiant flash pyrolysis of cellulose - Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **47**(1): 13-31.

Boutin, O., Ferrer, M., et al. (2002). "Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation: experiments and modelling." Chemical Engineering Science **57**(1): 15-25.

British Petroleum (2010). "BP Statistical Review of World Energy".

Bradbury, A. G. W., Sakai, Y., et al. (1979). "Kinetic-model for pyrolysis of cellulose", Journal of Applied Polymer Science **23**(11): 3271-3280.

Bridgwater, A. V., (1990). "Biomass pyrolysis technologies, biomass energy and industry." Elsevier Applied Science, London.

Bridgwater, A. V., (1996). "Thermal biomass conversion and utilization - Biomass Information system", European Commission.

Broust, F., (2003). "Le cyclone: une réacteur multifonctionnel - Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse". Nancy, LSGC-CNRS, Thèse INPL.

Broust, F., Girard, P., Van de Steene, L., (2008). "Les biocarburants de seconde génération". Les techniques de l'ingénieur.

Byun, I. S., Choi, O. L., et al. (2002). "In situ photoacoustic study of water gas shift reaction over magnetite/chromium oxide and copper/zinc oxide catalysts." Bulletin of the Korean Chemical Society **23**(11): 1513-1518.

Caballero, J.A., Font, R., Marcilla, A., Conesa, J.A., (1995). "New kinetic model for thermal decomposition of heterogeneous materials". Industrial & Engineering Chemistry Research **34**:806-812.

Camacho, S. L. et al., (1979). « Apparatus for gasification of carbonaceous matter by plasma arc pyrolysis » US Patent 4 141 694 et “Method for gasification of carbonaceous matter plasma arc pyrolysis” US Patent 4 181 504.

CEA, (2011) "Biocarburants de 3^{ème} génération : inauguration de la plate-forme HélioBiotec au CEA de Cadarache." www.cea.fr/presse. 26 octobre 2011.

Chan, W. C. R., Kelbon, M., et al. (1985). "Modeling and experimental-verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomasse particle", Fuel **64**(11): 1505-1513.

Chase, M. W. (1998). "NIST - JANAF Thermochemical Tables" (Fourth ed.). Journal of Physical and Chemical Reference Data. ISBN : 1-56396-831-2.

Chauvel, A., Fournier, G., Raimbault, C., (2001). "Manuel d'évaluation économique." 2^{ème} Ed., Technip, France. ISBN : 2-7108-0796-3.

Chen, G., Andries, J., et al. (2003). "Biomass pyrolysis/gasification for product gas production: the overall investigation of parametric effects." Energy Conversion and Management **44**(11): 1875-1884.

CHO, (2011). "Le procédé CHO Power". <http://www.cho-power.com/notre-procede.html>

Choren. "The Carbo-V® Process". <http://www.choren.com/en/carbo-v/>

Claudel, (1845). "Formules, tables et renseignements usuels : aide-mémoire des ingénieurs, des architectes, etc." Editions Dunot.

CNRS (2011). "Quelques enjeux et défis de recherche en énergie – Résumés des travaux des ateliers du 8^{ème} colloque organisé par le Programme Interdisciplinaire Energie du CNRS", Colloque énergie, Le Corum, Montpellier, France, 28-30 Mars 2011.

Commissariat Général au Développement Durable, (2010). "Repère – Chiffres Clés de l'énergie – Edition 2010".

Corella, J., Monzon, A., et al. (1988). "Ultra-fast biomass pyrolysis in a high-temperature (2200°C), fluid-wall reactor", Journal of Solar Energy Engineering-Transactions of the Asme **110**(1): 10-13.

Couhert, C., (2007). "Pyrolyse Flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés – production de gaz de synthèse". Mémoire de thèse, Ecole des Mines ParisTech.

Curtis, L. J. and D. J. Miller (1988). "Transport model with radiative heat-transfer for rapid cellulose pyrolysis", Industrial & Engineering Chemistry Research **27**(10): 1775-1783.

Da Cruz, A., (2011). "PhotoFiltre." <http://photofiltre.free.fr/frames.htm>

Daugaard, D. E., Brown, R. C., (2003). "Enthalpy for pyrolysis for several types of biomass." Energy & Fuels **17**(4): 934-939.

Deglise, X., Donnot, A., (2004). "Bois énergie." Sciences et techniques de l'ingénieur: BE **8 535** : 1-21.

De Lassat de Pressigny, Y., (1980). Note E P M 80 n° 2219.

Demirbas, A. (2002). "Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield." Energy Conversion and Management **43**(7): 897-909.

Demirbas, A. (2004). "Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **71**(2): 803-815.

Dias de Olivera, (2005)

Dibiasi, C. (1994). "Numerical-simulation of cellulose pyrolysis", Biomass & Bioenergy **7**(1-6): 87-98.

DiBlasi, C., Russo, G., (1994b). "Transport phenomena and kinetics of biomass pyrolysis", in : Advances thermochemical biomass conversion, Bridgewater AV, New York : Blackie Academic and Professional.

DiBlasi, C. (1996). "Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation." Chemical Engineering Science **51**(7): 1121-1132.

Di Blasi, C. (1998). "Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **47**(1): 43-64.

Di Blasi, C., Branca, C., (2001). "Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis." Industrial & Engineering Chemistry Research **40**(23): 5547-5556.

Di Blasi, C. (2002). "Modeling intra- and extra-particle processes of wood fast pyrolysis." AIChE Journal **48**(10): 2386-2397.

Diebold, J. P., (1994). "A unified, global-model for the pyrolysis of cellulose." Biomass & Bioenergy **7**(1-6): 75-85.

Douaud, A. (2006). "Recommandations pour un développement durable des Biocarburants en France". Commission Interministérielle pour les Véhicules Propres et Economes, 15 Janvier 2006.

Dupont, C. (2006). "Vapogazéification de la biomasse: Contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800°C et 1000°C". Mémoire de Thèse, Université Claude Bernard – Lyon 1.

EER, (2011). <http://www.eer-pgm.com/en-us/home/homepage/>

Eurostat, (2011). "Eurostat – Dépendance énergétique".
<http://epp.eurostat.ec.europa.eu/tgm/table.do?tab=table&init=1&plugin=0&language=fr&pcode=tgigs360>

Evans, R. J., Milne, T.A. (2000). "Bio-iols to tars - in: Pyrolysis Network." Pyne (9): 6-7.

Fagbemi, L., (1984). "Etude expérimentale et théorique des étapes de la gazéification: application à la prévision de la composition molaire du gaz". Mémoire de thèse, Université de Technologie de Compiègne.

Fourcault, A., Marias, F., Michon, U. (2010). "Modelling of thermal removal of tars in a high temperature stage fed by a plasma torch." *Biomass and bioenergy* **34**: 1363-1374

Gauvin, W., et al. (1983). "6th International Symposium on Plasma Chemistry." Montreal July 1983, paper A-9-1-.

GIEC, (2007). "Bilan 2007 des changements climatiques. Contribution des groupements de travail I, II et III au quatrième Rapport d'évaluation du Groupe d'Experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat." GIEC, Genève, Suisse.

Guenadou, D., Lorcet, H., Peybernès, J., Catoire, L., Osmont, A., Gökalp, I., (2011). "Plasma thermal conversion of bio-oil for hydrogen production." *International Journal of Energy Research*.

Grenelle, (2009). Loi Grenelle 1, Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement.

<http://www.legrenelle-environnement.fr/Loi-Grenelle-1,74.html>

Grenelle, (2011). Loi Grenelle 2, Ministère de l'Ecologie, du Développement durable, des Transports et du Logement.

<http://www.legrenelle-environnement.fr/Presentation-de-la-loi-Grenelle-2.html>

Gronli, M. G., Melaaen, M. C., (2000). "Mathematical model for wood pyrolysis - Comparison of experimental measurements with model predictions." *Energy & Fuels* **14**(4): 791-800.

Gronli, M. G., Varhegyi, G., et al. (2002). "Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood." *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**(17): 4201-4208.

Han, J., Kim H., (2008). "The reduction and control technology of tar during biomass gasification-pyrolysis : An overview." Renewable & Sustainable Energy Reviews **12**: 397-416.

Hankalin, V., Ahonen, T., et al. (2009), "On thermal properties of a pyrolysing wood particle", Finnish-Swedish Flame Days 2009, Naantali, Finland.

Hoogwijk, M., Faaija, A., et al. (2003). "Exploration of the ranges of the global potential of biomass for energy." Biomass & Bioenergy **25**(2): 119-133.

Hopkins, M. W., Antal, M. J., et al. (1984). "Radiant flash pyrolysis of biomass using a xenon flashtube", Journal of Applied Polymer Science **29**(6): 2163-2175.

IEA, (2010). "World Energy Statistics", International Energy Agency, 2010.

Inentec, (2011). <http://www.inentec.com/>

Jammes, C., (2007). "Co-valorisation d'effluents graisseux et de résidus lignocellulosiques." Mémoire de Thèse, Université de Limoges.

Jancovici, J.M., (2003). "A quoi ressemble notre consommation énergétique actuellement ?". <http://www.manicore.com/documentation/serre/consommation.html>

Jodin, P., (1994). Le bois, matériau d'ingénierie, Arbolor, Nancy, 1994. ISBN : 2-907086-07-3.

Kalinenko, R. A., et al., (1993). "Pulverized cool plasma gasification." Plasma chemistry and plasma processing **13**(1): 141-167.

Kilzer, F. J. and A. Broido (1965). "Speculations on nature of cellulose pyrolyses", Pyrodynamic **2**(2-3): 151-163.

Kirubakaran, V., Sivaramakrishnan, V., et al. (2009). "A review on gasification of biomass." Renewable & Sustainable Energy Reviews **13**(1): 168-175.

Kolev, K., et al., (1987). "Plasma gasification of coal." VIIIth International Symposium on Plasma Chemistry. P-055.

Koufopoulos, C. A., Maschio G., et al. (1989). "Kinetic modeling of the pyrolysis of biomass and biomass components", Canadian Journal of Chemical Engineering **67**(1): 75-84.

Kormann, S., (1979). "IVth International Symposium on Plasma Chemistry I.U.P.A.C.", Zurich, p295.

Lapuerta, M., Hernandez, J. J., et al. (2008). "Gasification and co-gasification of biomass wastes: Effect of the biomass origin and the gasifier operating conditions." Fuel Processing Technology **89**(9): 828-837.

Lédé, J., Panagopoulos, J., et al. (1985). "Fast Pyrolysis of wood – direct measurement and study of ablation rate", Fuel **64**(11): 1514-1520.

Lédé, J., Li, H. Z., et al. (1987). "Fusion-like behavior of wood pyrolysis", Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **10**(4): 291-308.

Lédé, J., (1994). "Reaction temperature of solid particules undergoing an endothermal volatilization – application to the fast pyrolysis of biomass", Biomass & Bioenergy **7**(1-6): 49-60.

Lédé, J., Diebold, J. P., et al. (2002). "The nature and properties of intermediate and unvaporized biomass pyrolysis materials". Newbury: CPL Press, Brigwater AV.

Lédé, J., Blanchard, F., et al. (2002b). "Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets: products and mechanisms involved in transient and steady state conditions." Fuel **81**(10): 1269-1279.

Li, S. G., Xu, S. P., et al. (2004). "Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas." Fuel Processing Technology **85**(8-10): 1201-1211.

Lorcet, H., (2009). "Contribution à l'étude et à la modélisation de la pyro-gazéification de biomasse par plasma thermique." Mémoire de thèse, Université de Limoges.

Luo, Z. Y., Wang, S. R., et al. (2004). "Mechanism study of cellulose rapid pyrolysis." Industrial & Engineering Chemistry Research **43**(18): 5605-5610.

Maa, P. S., Bailie, R. C., (1973). "Influence of particle sizes and environmental conditions on high-temperature pyrolysis of cellulosic materail. 1 : Theoretical", Combustion Science and Technology **7**(6): 257-269.

Mabrouk, M., (2009). "Détermination du réfractaire d'un four à plasma d'arc transféré pour un procédé de gazéification directe de biomasse." Mémoire de Master 2. Université de Limoges.

Manya, J. J., Velo, E., et al. (2003). "Kinetics of biomass pyrolysis: A reformulated three-parallel-reactions model." Industrial & Engineering Chemistry Research **42**(3): 434-441.

Masson, J.M., (2005). "Élaboration de l'acier moulé – Fours de fusion". Techniques de l'ingénieur, **M 3623-1**.

Miller, R. S., Bellan, J., (1996). "Analysis of reaction products and conversion time in the pyrolysis of cellulose and wood particles." Combustion Science and Technology **119**(1-6): 331-373.

Miller, R. S., Bellan, J., (1997). "A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics." Combustion Science and Technology **126**(1-6): 97-137.

Mok, W. S. L., Antal, M. J., (1983). "Effects of pressure on biomass pyrolysis. 2. Heats of reaction of cellulose pyrolysis", Thermochemica Acta **68**(2-3): 165-186.

Mouguengui, W. S., "Caractérisation HLPC de marqueurs permettant de prévoir l'évolution de certaines propriétés macroscopiques du bois lors de différents processus de dégradation", Mémoire de thèse, Université Henri Poincaré, Nancy-I.

Muller-Hagedorn, M., Bockhorn, H., et al. (2003). "A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **68-9**: 231-249.

Nunn, T.R., Howard, J.B., Longwell, J.P., Peters, A.V., (1985). "Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin." Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development **24**: 844-852.

OECD, (2010). "Factbook 2010 – Energy production and price."

Office fédéral des questions conjoncturelles, (1995). "Etudes et projets de chauffage automatiques au bois", PACER, France. ISBN: 3-905232-73-1.

PEAT, (2011). <http://www.peat.com/>

Pellat, R., (2002). "Biomasse et énergie", Rapport du groupe de travail mis en place par le Haut-Commissaire à l'Energie Atomique, 30 Avril 2002.

Pelletier, S., (2004). "Adaptation du transport Maritime des hydrocarbures dans une perspective de développement durable." Power point.

Piskorz, J., Radlein, D., et al. (1986). "On the mechanism of the rapid pyrolysis of cellulose." Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **9(2)**: 121-137.

Plasco, (2011). <http://www.plascoenergygroup.com/>

Raveendran, K., Ganesh, A., et al. (1995). "Influence of mineral matter on biomass pyrolysis characteristics", Fuel **74(12)**: 1812-1822.

Robert, P. (1985). "De la foret aux chaufferies à bois à alimentation automatique", IDF. ISBN : 2-9047-4002-3

Roine, A. (1994). "Outokumpu HSC Chemistry for Windows, Chemical reaction and equilibrium software with extensive thermochemical database". Outokumpu research, Finland.

Rowell, R. M., Young, R. A., et al. (1997). Paper and composites from agro-based resources. Boca Raton, USA, CRC/ Lewis publisher.

Rutberg, Ph. G., Bratsev, A. N., Kuznetsov, V.A., Popov, V. E., Ufimtsev, A. A., Shtengel, S.V. (2011). " On efficiency of plasma gasification of wood residues." Biomass and Bioenergy **35**: 495-504.

Safi, M. J., Mishra, I. M., et al. (2004). "Global degradation kinetics of pine needles in air." Thermochemica Acta **412**(1-2): 155-162.

Setier, P. A., Boissonnet, G., (2009). "Projet GALACSY – Evaluation technico-économique de la filière allothermique plasma." Note technique DEN : DEN/GRE/DTN/SE2T/LTE/NT/2009/025/0.

Shafizadeh, F., (1968). "Pyrolysis and combustion of cellulosic material." Advances in Carbohydrate Chemistry & Biochemistry **91**: 419-474.

Shafizadeh, F., (1980). "Introduction to pyrolysis of biomass." Specilists workshop on fast pyrolysis of biomass. Copper Mountain, Colorado, Solar Energy Research Institute.

Sheer, C., et al. (1974). "Arc synthesis of hydrocarbons." Avances in Chemistry Series **vol.121** "Coal gasification".

Sheer, C., (1979). "IVth International Symposium on Plasma Chemistry I.U.P.A.C.", Zurich, p277.

Shenggang Electric Co., Ltd. : <http://french.alibaba.com/product-gs/best-price-eaf-electric-arc-furnace-hx-series-steel-making-arc-furnace-214658142.html>

Sherbrooke, (2005): "Consommation d'énergie", Université de Sherbrooke, 2005.

<http://perspective.usherbrooke.ca/bilan/stats/0/2005/fr/6/crte/EG.USE.PCAP.KG.OE/x.html>

S.K.F., (1982). Brevet Suédois 82 01 263 1 (1^{er} mars 1982).

Solena, (2011) : www.mcxeec.com/docs/Solena_Group1.ppt

Soltes, E., Elder, T.J., (1981). Pyrolysis - in: Organic chemicals from biomass. CRC Press, Boca Raton, Florida.

Steierer, F., (2011). "Highlights on wood fuel: 2004-2009.", FAO Forestry Department.

Svenson, J., Petterson, J. B. C., et al. (2004). "Fast pyrolysis of the main components of birch wood." Combustion Science and Technology **176**(5-6): 977-990.

Techno-science, (2011) : "Biocarburant."

<http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=1057>

Turner, F., Mann, U., (1981). "Kinetic investigation of wood pyrolysis" Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development **20**(3): 482-488.

Valin, S., Ravel, S., et al. (2010). "Comprehensive study of the influence of total pressure on products yields in fluidized bed gasification of wood sawdust." Fuel Processing Technology **91**: 1222-1228.

Van de Steene, L., "Etat de la gazéification: technologies et verrous.", 19 Septembre 2007, Strasbourg, France.

Van Oost, G., et al. (2009). "Pyrolysis/gasification of biomass for synthetic fuel production using a hybrid gaz-water stabilized plasma torch." Vaccum **83**(1): 209-212.

Varhegyi, G., Jakab, E., et al. (1994). "Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis true", Energy & Fuels **8**(6): 1345-1352.

Ward, S. M., Braslaw, J., (1985). "Experimental weight-loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum", Combustion and Flame **61**(3): 261-269.

Westinghouse, (2011). <http://www.westinghouse-plasma.com/>

Williams, P. T., Besler, S., (1993). "The pyrolysis of rice husk in a thermogravimetric analyzer and static batch reactor", Fuel **72**(2): 151-159.

Wooten, J. B., Seeman, J. I., et al. (2004). "Observation and characterization of cellulose pyrolysis intermediates by C-13 CPMAS NMR. A new mechanistic model." Energy & Fuels **18**(1): 1-15.

Zanzi, R., Sjostrom, K., et al. (1996). "Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor." Fuel **75**(5): 545-550.

Zanzi, R., Sjostrom, K., et al. (2002). "Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature." Biomass & Bioenergy **23**(5): 357-366.

Zhao, Z. et al., (2001) « Biomass pyrolysis in an argon/hydrogen plasma reactor » Eng. Life Sci. **I**, (5) : 197-199

IX - ANNEXE « IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX DES ENERGIES FOSSILES »

IX - 1 - Des impacts tout au long de la filière d'exploitation

Les impacts de l'utilisation des énergies fossiles sur l'environnement se retrouvent tout au long de la filière de production jusqu'à la consommation finale.

La première étape consiste en l'extraction des combustibles, les exploitations ont un impact direct sur leur environnement (affaissement des sols, création des remblais stériles, disparition de la flore, rejets liquides des boues de forage...). Ensuite les produits bruts doivent être transportés et cela nécessite un ensemble d'infrastructures conséquentes et la mobilisation d'espaces naturels pour les accueillir. Cette étape est loin d'être négligeable, elle représente un flux important de matières premières et sur de longues distances, par exemple, le transport des combustibles constitue à lui seul 40 % des trafics maritimes ([Pelletier, 2004](#)).

La matière première une fois sur son lieu de stockage et/ou de transformation nécessitera encore une fois espace et énergie avant d'arriver à son utilisateur final. Et dans tout les cas l'utilisation de ces combustibles conduit, par leur combustion, à des rejets atmosphériques qui sont les principaux responsables de l'impact de l'utilisation des énergies fossiles sur notre environnement.

On peut ajouter à cette liste l'existence de « fuites » tout au long de la filière. Les accidents pétroliers sont les plus visibles de toutes mais il existe des évasions d'hydrocarbures tout au long de la chaîne et lors notamment des changements de contenant (à la pompe des stations essences par exemple) qui représentent une pollution aux hydrocarbures de tout l'environnement.

Les lieux de stockage de pétrole et dérivés sont sources de pertes d'hydrocarbures volatils, tandis que le gaz naturel sera source de méthane tout au long de sa filière.

La production de charbon aussi entraîne le dégagement de matières volatiles contenues dans les sols, notamment du méthane et sa manutention et son stockage sont source d'envols de matière pour les stocks ou les transports exposés aux vents ou de pertes de minéraux solubles par lessivage pluvial qui vont directement dans les nappes phréatiques.

IX - 2 - Les impacts des rejets atmosphériques

Les combustibles sont pour l'essentiel convertis en produits gazeux constitués de dioxyde de carbone et de vapeurs d'eau et rejetés dans l'atmosphère.

Le charbon et le pétrole brut contenant du soufre en proportion variable (la moyenne se situant autour de 1 %), leur combustion produit également du dioxyde de soufre (SO₂).

L'air est le principal fournisseur d'O₂ pour ces combustions et l'oxydation de l'azote qu'il contient conduit à la formation de NO_x (oxydes d'azote). Ceux-ci peuvent également se former par oxydation de l'azote organique contenu dans le charbon ou le pétrole.

Les produits de combustion rejetés dans l'atmosphère contiennent aussi, en proportions variables des composés résultant d'une oxydation incomplète du combustible (monoxyde de carbone), des imbrûlés (particules de carbone), des hydrocarbures volatils, en particulier des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et d'autres composés organiques volatils (COV) tels que les aldéhydes, des éléments minéraux inclus dans le combustible brut (arsenic, chrome, cadmium, mercure,...) ou des éléments ajoutés (plomb...).

IX - 2 - 1 - Les impacts directs

Certains effets sont notables à court terme et peuvent être directement liés à la pollution atmosphérique. Ces observations sont faites en particulier pour la santé humaine et la dégradation rapide des écosystèmes.

Le risque pour la santé humaine que peut représenter un air pollué est un sujet de préoccupation ancien. L'homme respire chaque jour 20 m³, soit 25 kg d'air. Par conséquent, même si un polluant n'est présent dans l'air ambiant que sous de faibles concentrations, les doses absorbées lorsqu'ils s'accumulent peuvent devenir importantes et toxiques.

Le dioxyde de soufre et les particules de fumées par exemple forment un complexe dont le risque sanitaire est bien documenté. Le SO₂ est essentiellement un gaz irritant des muqueuses qui agit en synergie avec d'autres substances, notamment les fines particules en suspension. Le mélange acido-particulaire peut, selon les concentrations des différents polluants, déclencher des effets bronchospasmiques chez l'asthmatique, augmenter les symptômes respiratoires aigus chez l'adulte (toux, gêne respiratoire) altérer la fonction respiratoire chez l'enfant (baisse de capacités respiratoires, excès de toux ou crises d'asthme). Ce gaz peut également aggraver les troubles cardio-vasculaires.

De nombreux autres composés chimiques peuvent être toxiques pour l'homme comme l'oxyde de carbone (accidents de chauffage domestique) ou les oxydes d'azotes :

- monoxyde de carbone (CO) : il se fixe sur l'hémoglobine du sang, prenant la place de l'oxygène qui ne peut plus être acheminé vers les organes,

- les oxydes d'azotes ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) : le NO_2 est un gaz irritant qui pénètre dans les plus fines ramifications des voies respiratoires. Il peut, dès $200 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ entraîner une altération de la fonction respiratoire, une hyper-réactivité bronchique chez l'asthmatique et un accroissement de la sensibilité des bronches aux infections chez l'enfant. Le NO est un gaz irritant pour les bronches et diminue le pouvoir oxygénateur du sang.

Outre les effets sanitaires, d'autres effets chimiques ou biochimiques des polluants primaires ont été observés tels que les dommages subis par les végétaux et les processus de dégradations des matériaux.

L'action de polluants comme le SO_2 sur certains matériaux (pierres, métaux, ...) est un phénomène bien étudié, auquel la dégradation accélérée de nombreux monuments au cours des dernières décennies a sensibilisé le public.

IX - 2 - 2 - Les effets indirects

IX - 2 - 2 - 1 - Le devenir des produits de combustion dans l'atmosphère

Ce sont les effets à long terme ou sur des sites géographiques différents des lieux de pollution dont les causes ne sont compréhensibles qu'en suivant les éléments chimiques dans l'ensemble de leur cycle de vie.

Certains composés rejetés dans l'atmosphère sont stables et restent très longtemps dans l'atmosphère où ils s'accumulent. Ainsi une molécule de CO_2 séjourne en moyenne 120 ans (avec une large fourchette d'incertitude) dans l'atmosphère avant d'être absorbée dans un « puits » comme par exemple la dissolution dans les océans. Une molécule de méthane elle, reste en moyenne 10 ans dans l'atmosphère avant d'être éliminée par oxydation. L'accumulation de ces composés peut modifier de manière sensible la composition de l'atmosphère et ses caractéristiques. Une illustration est offerte par le problème du renforcement de l'effet de serre (cf. IX - 3 -).

D'autres composés « disparaissent » plus rapidement, ils réagissent entre eux et avec les autres constituants de l'atmosphère. Ces réactions dépendent de nombreux paramètres : concentrations relatives des différents composés, température, intensité du rayonnement solaire, etc. Dans une certaine mesure, toute émission d'un composé réactif déplace l'équilibre chimique entre les nombreux constituants de l'atmosphère. Ainsi, l'augmentation

des concentrations d'ozone (O₃) que l'on observe actuellement dans la troposphère est un effet indirect de l'émission de polluants d'origine énergétique.

Les atomes de soufre ou d'azote oxydés rejetés dans les produits de combustion ne restent en suspension que pour une durée moyenne de quelques jours. Ils retombent progressivement au sol (absorption des gaz, dépôts à sec des particules, dissolution dans les eaux de pluies), avec des distances moyennes de transport qui sont de l'ordre du millier de kilomètres à partir du lieu d'émission. Ainsi, le SO₂ a des conséquences radicales sur les écosystèmes. Associé aux NOx qui produisent de l'acide nitrique ils peuvent être à l'origine de pluies acides à des milliers de kilomètres des lieux polluants. Cela peut notamment induire une acidité des lacs et empêcher le développement normal des espèces et des végétaux qu'ils abritent. La flore est affaiblie, résiste moins bien aux maladies et aux hivers rigoureux. Les sols acidifiés empoisonnent les arbres. La base de la chaîne alimentaire est touchée, ainsi que tous les animaux qui en dépendent.

IX - 2 - 2 - 2 - Le transfert des polluants dans d'autres milieux

Transférés d'un milieu à un autre par dépôts, les composés soufrés et azotés tendent à nouveau à déplacer l'équilibre chimique du milieu qui les reçoit. La charge de ces dépôts, accumulée au long des années, peut modifier les caractéristiques de ce milieu jusqu'à un point incompatible avec la pérennité de l'écosystème qu'il porte.

Ainsi, les apports atmosphériques peuvent bouleverser l'équilibre biochimique de certains sols forestiers : les plantes ont besoin de cations alcalins pour leur croissance qu'elles trouvent dans les sols (Ca⁺, Mg⁺, K⁺), ces cations sont fournis par la décomposition du substrat rocheux. En cas d'apport atmosphérique acide, ces mêmes cations sont mobilisés par la réaction de neutralisation et drainés en profondeur par la circulation des eaux. Par exemple, dans toute la partie centrale du continent européen, une proportion notable des écosystèmes naturels serait mise en danger si le rythme des dépôts de soufre et d'azote se maintenait à son niveau actuel.

Outre l'effet d'acidification, les retombées d'azote constituent pour la biomasse un apport de nutriments qui peut également mettre en cause l'équilibre des écosystèmes naturels. Un exemple d'un tel effet « d'eutrophisation » peut être la prolifération de certains micro-organismes en milieu aquatique et la désoxygénation qui en résulte.

IX - 3 - Un exemple : l'effet de serre

Le niveau des températures à la surface de la terre résulte d'un équilibre entre, d'une part, l'apport de chaleur par le rayonnement solaire, et d'autre part, le refroidissement de la terre suivant 3 modes : échanges convectifs avec l'atmosphère, évaporation de l'eau et rayonnement thermique (infrarouge).

Une fraction de l'énergie rayonnée depuis la surface terrestre est interceptée dans l'atmosphère, plus précisément par des gaz tel que la vapeur d'eau et le CO₂. Cette énergie, rediffusée par ces gaz dans toutes les directions, est donc en partie renvoyée vers la terre : c'est ce que l'on appelle « l'effet de serre ». Sans cet effet de serre, la température moyenne de la terre ne serait que de -17°C au lieu des 15°C actuels (Cf. Figure IX-1).

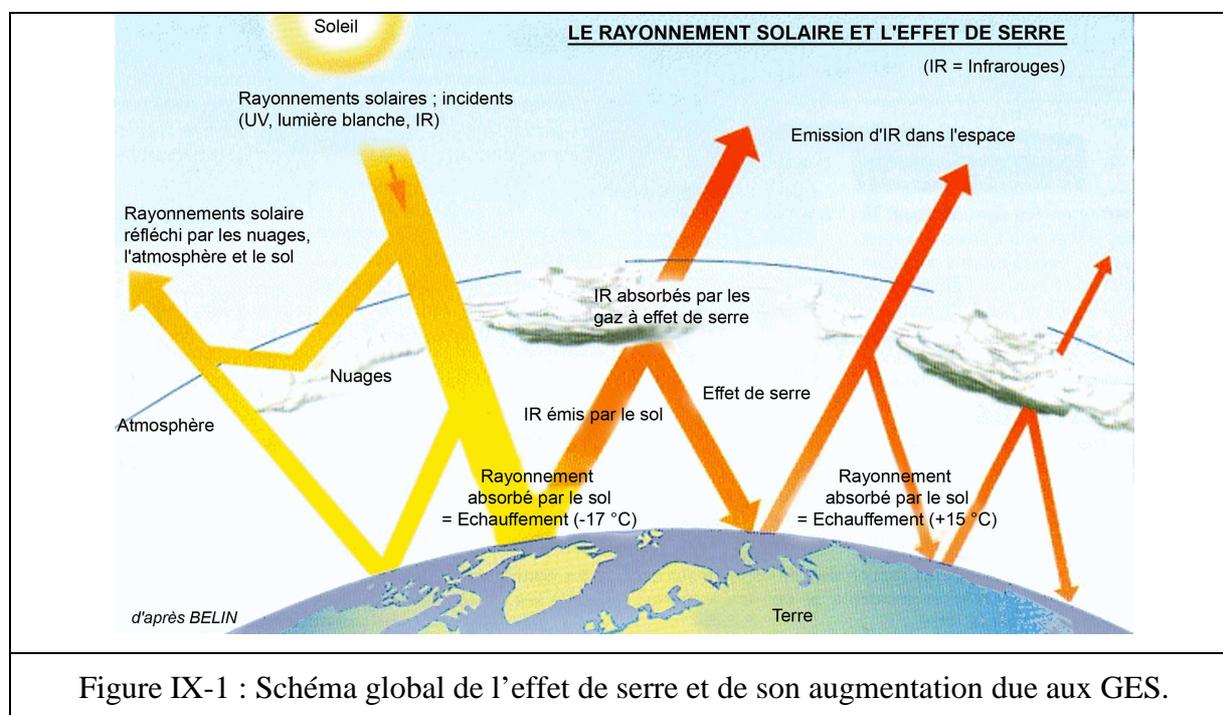


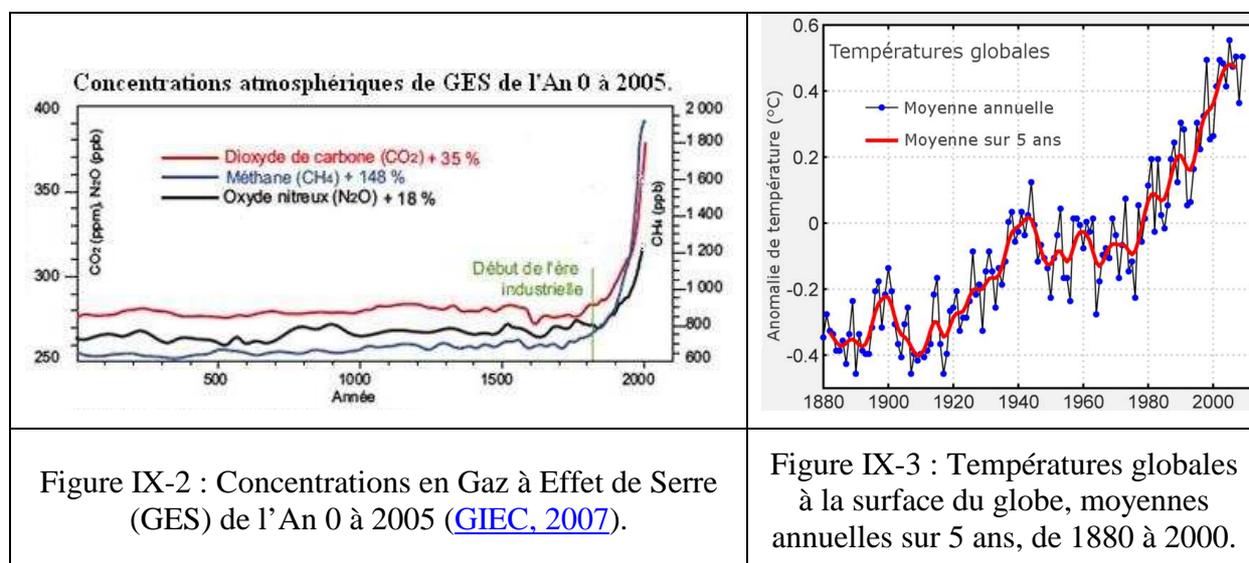
Figure IX-1 : Schéma global de l'effet de serre et de son augmentation due aux GES.

L'utilisation des combustibles fossiles est le principal facteur de l'accroissement de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère que l'on constate actuellement (cf. Figure IX-2). Cet accroissement induit un renforcement de l'effet de serre et tend par conséquent à provoquer une élévation des températures moyennes à la surface de la terre (cf. Figure IX-3).

Le CO₂ n'est cependant pas le seul gaz à effet de serre dont la concentration varie en fonction des consommations de combustibles fossiles. Un autre rejet important de ce point de vue est le méthane : une molécule de CH₄ dans l'atmosphère a un effet radiatif 32 fois plus important qu'une molécule de CO₂. En tenant compte de sa durée de vie plus courte, on

évalue que sur une période de 100 ans, une tonne de CH_4 relâchée dans l'atmosphère à un « potentiel d'échauffement global » (PEG) équivalent à 11 tonnes de CO_2 .

L'augmentation des concentrations de gaz à effet de serre (GES) enregistrée depuis le début de l'ère industrielle implique un « forçage radiatif », c'est-à-dire une variation du niveau global d'énergie intercepté par l'atmosphère de l'ordre de $2,5 \text{ W.m}^{-2}$ (sur un total de 240 W.m^{-2} d'énergie rayonnée par la planète). L'augmentation de température qui correspond à ce niveau de forçage est d'environ 1°C . On suppose que cet effet de serre additionnel a été partiellement masqué par deux effets antagonistes : d'une part l'effet de refroidissement dû aux sulfates (1 W.m^{-2} dans l'hémisphère nord) d'autre part, la diminution des concentrations d'ozone dans la stratosphère, conduisant à une élévation moyenne des températures à la surface de la terre de $0,3\text{-}0,6^\circ\text{C}$ au cours des cents dernières années.



Ces variations d'amplitudes faibles sont cependant difficiles à distinguer des variations naturelles de la température de la terre. Les observations actuelles ne sont donc pas contradictoires avec les modèles de prévision de l'impact climatique, mais ne permettent pas non plus de les valider.

X - ANNEXE « BIOCARBURANTS »

Les biocarburants (ou agrocarburants) au sens strict sont des carburants liquides produits à partir de plantes cultivées. Suivant les filières, on cherche à produire de l'huile ou de l'alcool par fermentation alcoolique de sucres ou d'amidon hydrolysé. On y inclut aussi parfois (biocarburants au sens large) les carburants gazeux obtenus à partir de biomasse végétale ou animale (dihydrogène ou méthane) et les carburants solides comme le charbon de bois.

Le vocable *biocarburant* (du grec *bios*, qui signifie *vie, vivant*, et du latin *carbo*, qui signifie *carbone, charbon*) peut prêter à confusion étant donné que, même s'ils sont obtenus à partir d'êtres vivants, les biocarburants ne sont pas systématiquement issus d'une agriculture biologique (agriculture bio). De ce point de vue, le mot agrocarburant (par référence à l'origine agricole du carburant) est préférable bien que moins usité. Les expressions "carburant vert" et "carburant végétal" sont aussi employées.

Dans le contexte des changements climatiques et de la flambée des prix du baril de pétrole, les biocarburants sont aujourd'hui souvent présentés comme une alternative énergétique durable. Cependant la fabrication des biocarburants à partir de produits agricoles favorise la déforestation, consomme de l'énergie et fait concurrence à l'alimentation. Le remplacement de la totalité du pétrole consommé dans le monde par les biocarburants de première génération est impossible ([Techno-science, 2011](#)).

Des filières dites de seconde et de troisième génération promettent de meilleurs résultats.

X - 1 - Les filières de première génération

X - 1 - 1 - La filière huiles

De nombreuses espèces végétales sont oléifères comme par exemple le palmier à huile, le tournesol ou le colza. À noter que des huiles de fritures usagées, des huiles d'abattoirs ou de poissonneries, des huiles de vidange peuvent également être utilisées.

Toute extraction d'huile végétale peut être effectuée par simple pressage à froid, ou par voie chimique, ou une combinaison des deux méthodes. L'utilisation d'un solvant organique permet d'atteindre un niveau d'extraction de 99 % mais à un coût plus élevé. L'Huile Végétale Brute (HVB, ou HVP) peut être utilisée directement dans les moteurs diesels adaptés (notamment à cause de sa viscosité relativement élevée). Les triglycérides qui constituent les huiles végétales peuvent également être transformés en monoesters

méthyliques (Esters Méthyliques d'Huile Végétale - EMHV) et en glycérol par une réaction de trans-estérification avec des molécules de méthanol (on obtient des esters éthyliques avec l'éthanol). Les molécules plus petites du biodiesel ainsi obtenues peuvent alors être utilisées comme carburant dans les moteurs à allumage par compression. Ce biodiesel ne contient pas de soufre, n'est pas toxique et est hautement biodégradable. Le biodiesel est aussi appelé en France diester™.

X - 1 - 2 - La filière alcool

De nombreuses espèces végétales sont cultivées pour leur sucre : c'est le cas par exemple de la canne à sucre, de la betterave sucrière, du maïs ou encore du blé.

- Le **bio-éthanol** est obtenu par fermentation de sucres (sucres simples, amidon hydrolysé) par des levures du genre *Saccharomyces*. L'éthanol peut remplacer partiellement ou totalement l'essence. Une petite proportion d'éthanol peut aussi être ajoutée dans du gazole mais cette pratique est peu fréquente.
- L'**Ethyl-tertio-butyl-éther** (ETBE) est un dérivé (un éther) de l'éthanol. Il est obtenu par réaction entre l'éthanol et l'isobutène et est utilisé comme additif à hauteur de 15 % à l'essence en remplacement du plomb. L'isobutène est obtenu lors du raffinage du pétrole.
- Le **bio-butanol** (ou alcool butylique) est obtenu grâce à la bactérie Gram positive anaérobique *Clostridium acetobutylicum* qui possède un équipement enzymatique lui permettant de transformer les sucres en butanol-1 (fermentation acétonobutylique). Du dihydrogène, et d'autres molécules sont également produites : acide acétique, acide propionique, acétone, isopropanol et éthanol. Les entreprises BP et DuPont commercialisent actuellement le biobutanol ; il présente de nombreux avantages par rapport à l'éthanol et est de plus en plus souvent évoqué comme biocarburant de substitution à l'heure du pétrole cher. Les unités de production du bioéthanol peuvent être adaptées pour produire le biobutanol.
- Le **méthanol** (ou "alcool de bois"), obtenu à partir du méthane est aussi utilisable, en remplacement partiel (sous certaines conditions) de l'essence, comme additif dans le gasoil, ou à terme, pour certains types de piles à combustible. Le méthanol est cependant très toxique pour l'homme.

X - 1 - 3 - La filière gaz

Le bio-méthane est le principal constituant du biogaz issu de la fermentation méthanique (ou méthanisation) de matières organiques animales ou végétales riches en sucres (amidon, cellulose, plus difficilement les résidus ligneux) par des bactéries méthanogènes qui vivent dans des milieux anaérobies. Les principales sources sont les boues des stations d'épuration (la production rend la station au moins en partie autonome en énergie), les lisiers d'élevages, les effluents des industries agroalimentaires et les déchets ménagers. Les gaz issus de la fermentation sont composés de 65 % de méthane, 34 % de CO₂ et 1 % d'autres gaz dont le sulfure d'hydrogène et le diazote. Le méthane est un biocarburant pouvant se substituer au gaz naturel (ce dernier est composé de plus de 95 % de méthane). Il peut être utilisé soit dans des moteurs à allumage commandé (technologie moteurs à essence) soit dans des moteurs dits dual-fuel. Il s'agit de moteurs diesel alimentés en majorité par du méthane ou biogaz et pour lesquels l'explosion est assurée par un léger apport de biodiesel/huile ou gazole. Lorsqu'il est produit à petite ou moyenne échelle, le méthane est difficile à stocker. Il doit donc être exploité sur place, en alimentation d'un groupe électrogène par exemple. Une possibilité en cours de développement est son contrôle et son traitement pour qu'il puisse être injecté dans les réseaux de gaz naturel, et ainsi s'y substituer en petite partie pour les utilisations traditionnelles qui en sont faites.

X - 2 - Les filières de secondes générations ([Broust, 2008](#))

La seconde génération de biocarburants est issue de source ligno-cellulosique (bois, feuilles, paille, etc.) à partir de processus techniques avancés. Par rapport aux produits agricoles, la biomasse cellulosique est plus abondante et moins coûteuse parce qu'elle n'entre pas directement en compétition avec les usages alimentaires de ces derniers. Il y a donc de nombreux avantages à privilégier la production de biocarburants à partir de la biomasse cellulosique :

- compétition limitée entre usage alimentaire et non alimentaire des produits agricoles et sur les terres à usage agricole ;
- augmentation potentielle du revenu de l'agriculture par une valorisation complète de la plante, à la fois sur le grain pour l'alimentaire et le résidu pour le carburant ;
- accroissement de la productivité potentielle à l'hectare (valorisation de la plante entière) et donc amélioration du bilan économique ;
- amélioration du bilan environnemental lié aux aspects agronomiques (recours limités aux intrants) et à la valorisation complète de la plante à partir de solutions

technologiques intégrées qui permettent l'autonomie énergétique mais aussi la revente d'excédents électriques. La faible maturité des technologies de seconde génération et les controverses actuelles sur les méthodologies d'évaluation ne permettent cependant pas de prendre une position tranchée à ce niveau ;

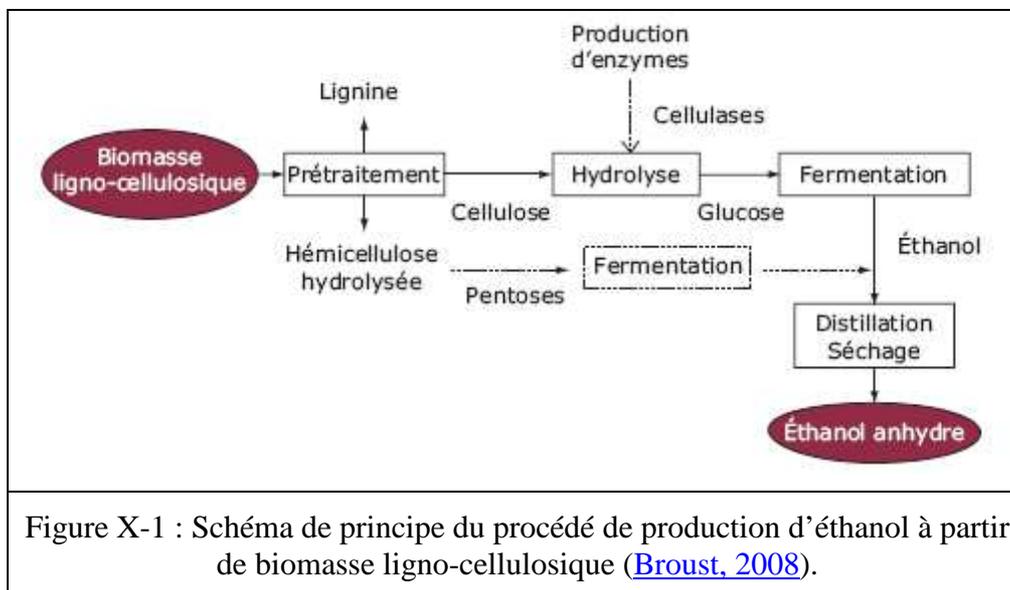
- opportunité pour l'utilisation de terres marginales ou les jachères, avec des plantes moins exigeantes (encore que ce dernier point mérite discussion) ;
- valorisation à terme de nombreux résidus et déchets organiques tels que les ordures ménagères.

X - 2 - 1 - La voie biologique ou biochimique

La voie biochimique désigne la filière de valorisation de la biomasse ligno-cellulosique par hydrolyse puis fermentation. Le produit final principal est l'éthanol dit «cellulosique », en référence à la fraction majoritairement valorisée de la biomasse. Il est de même nature que le bioéthanol de première génération produit à partir de plantes sucrières ou céréalières telles que le maïs et le blé. Néanmoins, si la filière bioéthanol de première génération est à un stade avancé de maturité technologique, celle de seconde génération se heurte encore à des difficultés techniques et économiques liées à la matière à valoriser :

- la lignine ne peut pas être fermentée en éthanol. Seules les fractions cellulosiques et hémicellulosiques sont des sources potentielles de sucres fermentescibles, respectivement d'hexoses (glucose) et de pentoses ;
- les trois polymères constitutifs de la matière ligno-cellulosique forment une matrice rigide qu'il est nécessaire de prétraiter pour rendre cellulose et hémicellulose accessibles à l'hydrolyse. Afin de répondre à ces considérations, le schéma générique du procédé de production d'éthanol cellulosique (cf. Figure X-1) est articulé autour de quatre étapes principales :
 - o prétraitement de la matière première afin d'en libérer la fraction hydrolysable ;
 - o cassure par hydrolyse des molécules de cellulose et d'hémicellulose en sucres, respectivement hexoses (glucose) et pentoses ;
 - o fermentation des sucres en éthanol ;
 - o séparation de l'éthanol du moût de fermentation, distillation et séchage afin d'obtenir de l'éthanol anhydre, apte à un usage comme biocarburant. Il existe différentes variantes de ce schéma générique, en fonction des options choisies pour chaque opération unitaire et des flux de chaque constituant. La distillation est une opération unitaire déjà bien maîtrisée et ne sera pas abordée ici. En

revanche, le prétraitement de la biomasse, l'hydrolyse et la fermentation des pentoses sont des étapes clés du procédé, spécifiques à la filière de deuxième génération.



X - 2 - 1 - 1 - Prétraitement

Les procédés de prétraitement visent à séparer les constituants intimement liés de la matière ligno-cellulosique de façon à rendre la cellulose accessible à son hydrolyse ultérieure, en diminuant sa cristallinité et en augmentant la surface spécifique du matériau. Par action thermique et/ou chimique, la structure de la lignine peut également être détruite et l'hémicellulose plus ou moins hydrolysée. On retrouve ainsi dans la phase liquide la lignine solubilisée et les produits d'hydrolyse de l'hémicellulose, et dans la phase solide la cellulose et les résidus de lignine et d'hémicellulose. Les principales contraintes de cette étape sont d'éviter la perte ou la dégradation des sucres qui conduit à une baisse du rendement et de limiter la formation de produits inhibiteurs de la fermentation tels que le furfural (aldéhyde aromatique de formule $C_5H_4O_2$) ainsi que les rejets comme le glycérol. Il existe de nombreuses technologies de prétraitement qui présentent chacune leurs avantages et inconvénients, et sont à différents stades de développement. Le choix de la technologie dépend en général du substrat (paille, bois) mais surtout des impacts qu'elle a sur les coûts et performances des étapes ultérieures d'hydrolyse et de fermentation.

On distingue le prétraitement mécanique qui consiste en un broyage de la matière ligno-cellulosique en fragments de quelques millimètres, les prétraitements physico-

chimiques (thermolyse, explosion à la vapeur, procédé AFEX) qui utilisent des conditions de pression et de température élevées pour mener à la création de molécule hydrolysable, et les prétraitements chimiques en condition acide ou alcaline.

X - 2 - 1 - 2 - Hydrolyse

L'étape faisant suite au prétraitement consiste à convertir les molécules de cellulose en glucose, c'est l'hydrolyse.

Si l'hémicellulose est facilement hydrolysable, parfois dès le prétraitement, l'hydrolyse de la cellulose en glucose est une opération difficile, du fait de sa structure, de sa cristallinité et de son association avec la lignine et les hémicelluloses encore présentes malgré le prétraitement. L'hydrolyse doit donc être catalysée soit par un acide (dilué ou concentré), soit par des enzymes spécifiques appelées cellulases.

X - 2 - 1 - 3 - Fermentation éthanolique

Si la fermentation du glucose en éthanol ($C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2C_2H_5OH + 2CO_2$) est une réaction bien connue et exploitée depuis des siècles, l'utilisation de matériaux ligno-cellulosiques comme substrat initial implique des difficultés spécifiques qui justifient des efforts de recherche conséquents. D'une part, des composés toxiques et inhibiteurs de fermentation (furfural surtout) peuvent être formés durant l'hydrolyse, voire le prétraitement, diminuant significativement les rendements de conversion. Le glycérol est également un sous-produit majoritaire obtenu au cours de la fermentation dont on doit minimiser la production. D'autre part, la conversion des pentoses tels que le xylose en éthanol ($3C_5H_{10}O_5 \rightarrow 5C_2H_5OH + 5CO_2$) ne peut pas être effectuée par les organismes classiquement utilisés en fermentation. Si certaines levures permettent de convertir les pentoses, elles sont très sensibles aux inhibiteurs et peu performantes. On leur préfère les bactéries, dont certaines souches créées par les biotechnologies génétiques sont capables de convertir à la fois le glucose et les pentoses avec de bons rendements, et de résister aux inhibiteurs ; les souches de *Zymomonas mobilis* et d'*Escherichia coli* en sont un bon exemple. Ces développements récents n'en sont toutefois qu'au stade de R&D.

De nombreux développements sont encore attendus afin d'améliorer les rendements de conversion en éthanol et de réduire les coûts. Il est notamment envisagé :

- d'effectuer l'hydrolyse enzymatique et la fermentation *en une seule étape*, au sein du même réacteur. C'est le principe du procédé SSF (*Simultaneous Saccharification and*

Fermentation). L'avantage est de supprimer l'étape d'hydrolyse préalable et d'éviter l'inhibition des cellulases par le glucose qui est consommé au fur et à mesure par les micro-organismes. Certains points tels que la concentration en matière sèche initiale restent à optimiser ;

- d'utiliser un seul et même micro-organisme pour réaliser simultanément la fermentation et la production d'enzymes nécessaires à l'hydrolyse de la cellulose (voie DMC : *Direct Microbial Conversion*). Néanmoins, cette voie n'est susceptible de déboucher qu'à plus long terme.

X - 2 - 1 - 4 - Valorisation de la lignine et intégration énergétique du procédé

Si la lignine ne peut être convertie en éthanol et donc contribuer à l'obtention d'un meilleur rendement massique sur la filière, elle peut en revanche être récupérée et valorisée énergétiquement par combustion, voire gazéification. L'énergie produite, éventuellement par l'intermédiaire d'un cycle vapeur, est suffisante pour subvenir aux besoins énergétiques de l'installation, notamment pour le prétraitement et la distillation, gros consommateurs d'énergie. Cette voie de covalorisation de la lignine rend ces procédés autosuffisants et améliorent donc le bilan CO₂ de la filière par rapport aux filières de 1^{re} génération, canne à sucre exclue (valorisation de la bagasse). Avec certaines matières premières très ligneuses, comme le bois, il est envisageable d'avoir à disposition un excédent énergétique qui peut être distribué localement sous forme d'électricité.

X - 2 - 1 - 5 - 2.5 Principaux procédés et acteurs

De nombreux procédés ont été développés, le plus souvent en fonction des substrats à traiter. Le Tableau X-1 rassemble les principales technologies ayant fait l'objet de développements réels.

Société	Iogen	Abengo SunOpta	Cellunol (BCI)	Arkenol	Paszner ACOS	Sekab	Abangoa SunOpta
Pays	Canada	Etats-Unis	Canada	Etats-Unis	Canada	Suède	Espagne
Technologies			NREL	Masada			
Prétraitements	Explosion vapeur + acide dilué	Explosion vapeur	Mécanique	Non communiqué (nc)	Mécanique	nc	Explosion vapeur
Hydrolyse	Enzymatique (Enz.)	Enz.	Acide dilué en 2 étapes	Acide concentré en 2 étapes	Organosolv	Enz.	Enz.
Fermentation	C6-C5 ensemble	C6-C5 simultanée/ hydrolyse (SSF)	C6-C5 séparés par E. coli modifié	C6-C5 séparé par zymomonas	C6-C5 successi- vement	C6-C5 successi- vement	SSF
Stade d'avancement	Usine 400 ML/an	Pilotes	Pilote	Pilote	Pilote	Pilote 100 t/an	Projet de pilote 4000 t/an
Matière première	Switch-grass, paille de blé	Bois	Bagasse	Bois	nc	nc	Paille d'orge et de blé
Tableau X-1 : Principaux procédés d'éthanol celluloseux développés (Broust, 2008).							

X - 2 - 2 - La voie thermochimique

La voie thermochimique ou BtL désigne la filière de valorisation de la biomasse ligno-cellulosique par gazéification puis synthèse. Le produit final peut être du Diesel, du DME (diméthyléther), du méthanol ou encore de l'éthanol. Elle doit son nom à la réaction de gazéification qui combine des processus thermiques et chimiques à températures élevées (> 800°C). Elle produit entre autres l'hydrogène (H₂) et le monoxyde de carbone (CO) qui, dans une étape ultérieure du procédé, sont valorisés en hydrocarbures liquides (C_xH_yO_z). Si l'étape de transformation d'un gaz de synthèse (CO + H₂) en hydrocarbures est bien maîtrisée industriellement, en particulier dans les procédés GtL (*Gas to Liquid*), les technologies de gazéification de biomasse, quant à elles, ne permettent pas aujourd'hui de produire directement un gaz de synthèse de qualité suffisante. Des étapes d'épuration et de conditionnement du gaz en sortie du réacteur de gazéification sont nécessaires, tout comme le conditionnement de la matière première en amont du réacteur. Ainsi, la conversion de la biomasse en biocarburants par voie thermochimique se fait à travers les étapes suivantes :

- le prétraitement de la biomasse,
- la gazéification (cf. paragraphe I - 6 - 2 - 2 -),
- l'épuration du gaz de gazéification,
- le conditionnement en gaz de synthèse,
- la synthèse d'hydrocarbures.

X - 2 - 3 - Les filières de troisième génération

Les biocarburants de troisième génération sont principalement produits par des microalgues. On distingue deux façons de les cultiver. D'une part avec des procédés dit « intensifs » où les microalgues croissent dans des photobioréacteurs fermés où l'on contrôle les paramètres physico-chimiques et d'autre part, les procédés dit « extensifs » dans des bassins en extérieur. Le milieu de culture circule grâce à des roues à aubes. Les éléments nutritifs sont apportés de manière à garantir, dans les conditions standards, une croissance optimale des algues. Un bullage assure l'apport en CO₂. Ces systèmes, de part leur caractère ouvert, sont très sensibles à la contamination.

Les microalgues peuvent subir différentes transformations pour être valorisées en biocarburant. Elles peuvent accumuler des acides gras jusqu'à 80 % de leur poids sec, permettant d'envisager des rendements à l'hectare supérieurs d'un facteur 30 aux espèces oléagineuses terrestres. Ces acides gras doivent être extraits puis trans-estérifiés pour produire du biodiesel. D'autres espèces de microalgues peuvent contenir des sucres et ainsi être fermentées en bioéthanol. Enfin, les microalgues peuvent être méthanisées pour produire du biogaz.

Le rendement et la production de ces microalgues peuvent être supérieurs aux végétaux terrestres du fait d'un taux de photosynthèse plus important, d'une culture annuelle et de concentration en CO₂ plus importante. En effet, le CO₂ peut être capté par exemple dans les fumées de centrales thermiques ou d'incinérateurs. Le rendement de production peut atteindre 20 à 40 tep/ha/an. Cependant, la mise en œuvre industrielle de la production de biocarburant à partir de microalgues reste à démontrer et les installations actuelles sont principalement au stade de pilotes. C'est par exemple le cas du projet HéliBioTech qui a été inaugurée le 25 Octobre 2011 par le CEA (Cadarache, Bouches-du-Rhône) ([CEA, 2011](#)) : « Cette plate-forme a pour but d'étudier et d'optimiser les mécanismes biologiques de certains microorganismes qui ont la capacité de produire naturellement des molécules à forte teneur énergétique. Cultivés en masse, ces organismes pourraient à l'avenir produire des biocarburants dits de troisième génération », explique le CEA dans un communiqué.

« Grâce à la photosynthèse, certaines microalgues et cyanobactéries (capable de transformer l'énergie lumineuse en énergie chimique, comme les plantes) peuvent dans des conditions spécifiques produire de l'hydrogène, des hydrocarbures ou des lipides. Les algues peuvent ainsi accumuler jusqu'à 50 % de leur poids sec en lipides de réserve », poursuit le CEA.

X - 3 - Bilans sur les biocarburants de première génération

La commercialisation des biocarburants de première génération permet de prendre du recul sur leur utilisation.

X - 3 - 1 - Bilan économique

Avant tout les biocarburants permettent aux pays qui les produisent de devenir moins dépendants sur le plan énergétique.

Ainsi se sont des pays importateurs de carburants fossiles qui s'intéressent à la production de nouvelles énergies:

- Production mondiale d'EMHV (biodiesel, "Diester") en 2005 ~ 4 millions de tonnes.
- Production mondiale d'éthanol en 2005 : 36 millions de tonnes dont 75 % utilisés pour la carburation.

En 2005, la production européenne d'éthanol "carburant" a été de 750 000 tonnes pour 950 000 tonnes consommées : 200 000 t ont donc été importées. Premier producteur jusqu'en 2001, la France est désormais devancée par l'Espagne, la Suède et l'Allemagne. En ce qui concerne la filière EMHV, la production a augmenté de manière très importante sur les 5 dernières années (taux de croissance moyen annuel : 35 %). La France a produit 492 000 tonnes en 2005, dont une partie a été exportée vers l'Allemagne. L'Allemagne est désormais le principal producteur et consommateur européen d'EMHV : 1,7 Mt ont été produits en 2005 à comparer avec les 450 000 tonnes produits en 2002, soit une multiplication par presque 4.

Les deux plus grands producteurs de bioéthanol sont les États-Unis et le Brésil avec 16 et 15,5 milliards de litres produits en 2005. Union européenne : 900 millions de litres (le principal producteur est l'Espagne).

Les différentes filières de biocarburants permettent de stimuler l'activité agricole et sont génératrices d'emplois à tous les niveaux de la chaîne de production. A noter que la synthèse de biocarburants à l'échelle locale (huile végétale carburant par exemple) conduit à une autonomie énergétique des agriculteurs, à une réduction du transport des carburants, et permet enfin de vivifier le tissu socio-économique rural.

X - 3 - 2 - Bilan social

Une part croissante des terres agricoles tend à être utilisée pour produire des biocarburants (filière alcool ou filière huile). Il en résulte une hausse des prix de certains aliments de base. Le cours du maïs, utilisé pour produire l'éthanol, a atteint en 2006 son plus haut niveau depuis 10 ans à la bourse de Chicago, du fait d'un déséquilibre de l'offre et de la demande physique accompagné par des opérations à terme de certains fonds de placement (hedge funds). Cela s'est répercuté sur le coût de la vie au Mexique et dans d'autres pays d'Amérique latine où la farine de maïs est l'une des bases de l'alimentation. Cette hausse peut se répercuter sur le prix d'autres produits agricoles. Les experts de la Deutsche Bank estiment que cela sera le cas pour la viande bovine (le bétail est nourri au maïs). En Allemagne, où 16 % des surfaces de cultures sont actuellement destinées à la production de biocarburants, le prix du malt a doublé en 2006, entraînant une hausse du prix de la bière. Les biocarburants de deuxième et troisième générations (microalgues, plantes oléifères des zones arides etc.) permettent de résoudre ce problème de compétition avec les cultures à vocation alimentaire.

X - 3 - 3 - Bilan environnemental

Pour produire le biocarburant, il faut des engrais dont la fabrication, le transport et la distribution est coûteuse en énergie, il faut semer, cultiver, traiter les plantes à très grande échelle pour subvenir aux besoins actuels de nos sociétés. Dans une étude parue dans *Bioscience*, les chercheurs Marcelo Dias de Oliveira et al, ([Dias de Olivera, 2005](#)) concluent que la filière éthanol à partir de canne à sucre réduit la biodiversité, augmente l'érosion du sol, et consomme de grandes quantités d'eau, notamment pour le nettoyage des cannes à sucre (de l'ordre de 3 900 litres par tonne).

Au Brésil, pour pouvoir produire de l'éthanol, on pratique le défrichage de la terre par brûlis, détruisant la vie du sol et impliquant l'usage massif d'engrais pour rendre "fertile" la terre.

Dukes estime que le remplacement des carburants fossiles par une combustion de végétaux actuels correspondrait au moins à 22 % de la production végétale terrestre (y compris des végétaux marins), augmentant ainsi de 50 % l'appropriation de cette ressource par l'homme, et compromettant la survie des autres espèces qui en dépendent.

Le caractère durable de la production de biocarburants peut être effectivement mis à mal si elle est réalisée de manière intensive : consommation de grandes quantités d'eau, pollution des eaux par l'usage d'engrais et pesticides, épuisement des sols. Selon les estimations des *Les amis de la Terre*, la plantation de palmiers à huile a été responsable de

87 % de la déforestation en Malaisie entre 1985 et 2000, 4 millions d'hectares de forêts ont ainsi été détruits à Sumatra et Bornéo, 6 millions d'hectares en Malaisie et 16,5 millions en Indonésie sont programmés pour disparaître. D'autres pays sont concernés : le Brésil (destruction de la forêt amazonienne pour réaliser des monocultures de canne à sucre), le Kenya, le Congo, le Nigeria, le Liberia, le Brésil, la Colombie, ou encore le Mexique.

XI - ANNEXE « PLAN BIOCARBURANT EN FRANCE »

La Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) est une convention internationale qui s'attaque au problème des GES. L'objectif de la CCNUCC est de stabiliser les concentrations de GES à un niveau qui préviendrait les perturbations anthropiques dangereuses du système climatique.

La CCNUCC a été adoptée en mai 1992 et ratifiée par 186 parties en septembre 2000.

Les pays qui ont signés cette convention se sont engagés à :

- établir des inventaires nationaux des émissions de tous les GES,
- élaborer, appliquer, diffuser et mettre à jour des programmes nationaux de mesures visant à atténuer les changements climatiques,
- promouvoir et coopérer au développement, à la mise en œuvre et à la diffusion des technologies, pratiques et procédés qui permettent de maîtriser, réduire ou prévenir les émissions de GES dans tous les secteurs intéressés.

Le protocole de Kyoto a été adopté lors de la troisième conférence des parties de la CCNUCC, en décembre 1997. Il assigne les responsabilités suivantes aux parties :

- faire en sorte que leurs émissions de GES au cours de la période 2008-2012 ne dépassent pas les quantités qui leur ont été attribuées,
- accomplir, d'ici 2005, des progrès dont ils pourront apporter la preuve, dans l'exécution de leurs engagements au titre du Protocole,
- mettre en œuvre et/ou élaborer des politiques et mesures tenant compte de leur situation nationale, qui leur permettent d'atteindre leurs engagements chiffrés en matière de limitation ou de réduction des émissions.

La conférence de Copenhague a été la 15^{ème} conférence des parties de la CCNUCC. Elle s'est tenue au Danemark du 7 au 18 décembre 2009. Elle a été l'occasion pour les 192 pays ayant ratifié la convention, de renégocier un accord sur le climat international remplaçant le protocole de Kyoto. Cet accord vise à réduire de moitié les émissions de GES en 2050 par rapport à celles de 1990, pour ne pas dépasser une augmentation moyenne de 2°C en 2100 par rapport à l'ère préindustrielle, soit 1850. L'UE s'est fixée l'objectif de diminuer ces émissions de 20 % d'ici 2020 par rapport aux valeurs de 1990.

Dans le cadre du protocole de Kyoto la France s'est engagée à stabiliser ses émissions de 6 GES sur la période 2008-2012 au niveau de 1990. Il s'agit des émissions sur son territoire de CO₂, CH₄, N₂O, SF₆ (hexafluorure de soufre), HFC (hydrofluorocarbones) et de PFC (perfluorocarbones). En 2008, les rejets français pour l'ensemble de ces six gaz s'élevaient

à 532 millions de tonnes d'équivalent CO₂ (tonne d'équivalent CO₂ d'un gaz = tonne du gaz x Potentiel de Réchauffement Global du gaz), hors puits de carbone (stockage du carbone dans les océans, la végétation, les sols) soit un recul de 6 % entre 1990 et 2008.

Des décisions plus récentes ont été prises lors du Grenelle Environnement organisé en septembre 2007 qui a abouti aux lois « Grenelle I » et « Grenelle II ». Les principaux engagements pris sont les suivants :

- la maîtrise de la demande d'énergie dans le bâtiment à travers un programme de ruptures technologiques dans le bâtiment neuf et un chantier de rénovation énergétique radicale dans l'existant, notamment concernant les logements sociaux,
- la fin du tout routier dans les transports. Un ensemble de mesures est mis en place pour encourager le report du trafic vers les modes de transport les moins émetteurs de GES, en particulier la réalisation de nouvelles infrastructures ferroviaires, fluviales et portuaires ainsi que la modernisation des infrastructures existantes. Par ailleurs, la mise en œuvre du règlement européen sur les émissions de CO₂, et le bonus-malus sur l'achat de véhicules particuliers permettront d'améliorer l'efficacité énergétique des véhicules,
- le développement des énergies renouvelables afin d'atteindre l'objectif, accepté par la France dans le cadre du paquet énergie-climat, d'atteindre 20 % de la consommation finale de la France en 2020,
- la réduction des déchets avec l'objectif d'une diminution de 15 % des volumes de déchets destinés à l'enfouissement et à l'incinération d'ici 2012.

De façon générale la France semble respecter ses engagements face aux directives européennes sur les énergies, voire les devancer de façon tout à fait volontaire (cf. Figure XI-1). Ainsi lorsque la directive européenne 2009/30/CE fixe un objectif de réduction des émissions de gaz carbonique (CO₂) du transport de 10 % à l'horizon 2010, dont 6 % dus à l'incorporation des biocarburants, la France anticipe de plusieurs années en fixant une obligation d'incorporation de 7 % en énergie pour 2010.

Des mesures fiscales sont mises en place pour inciter à cette incorporation, soit sous forme de réduction de TIPP (Taxe Intérieure sur les Produits Pétroliers) pour les quantités incorporées, soit sous forme de taxes pour les entreprises ne réalisant pas les objectifs (taxe générale sur les activités polluantes ou TGAP).

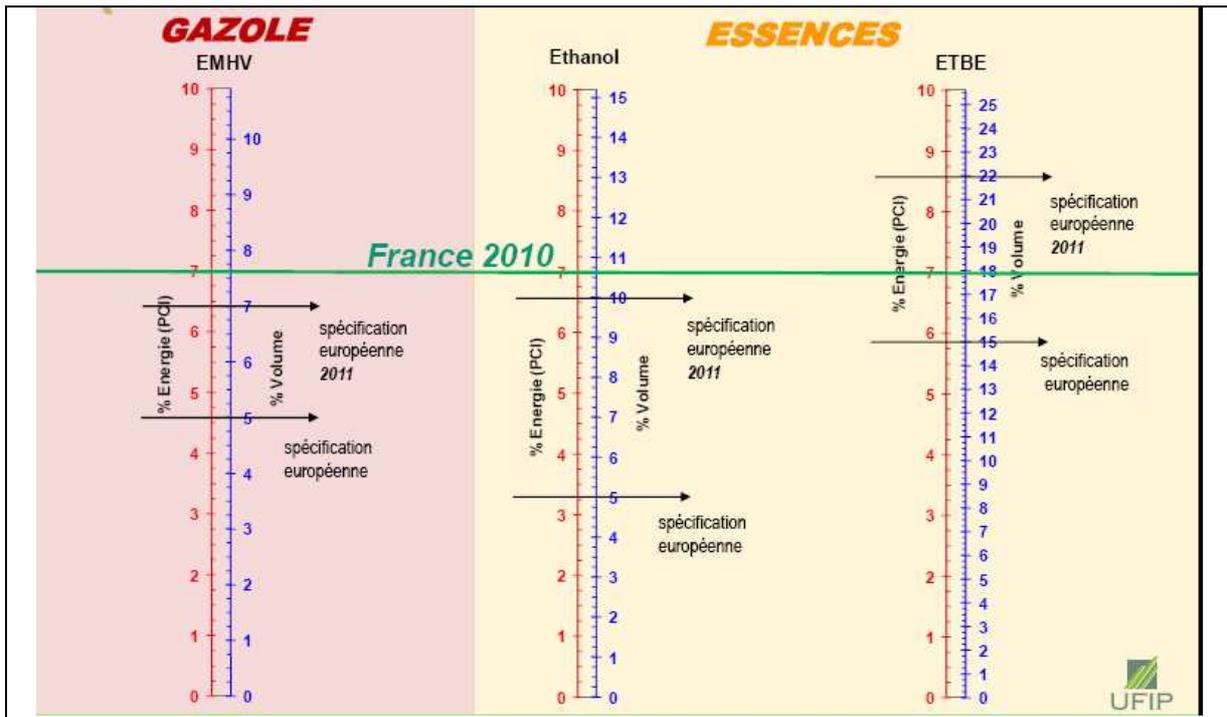


Figure XI-1 : Taux d'incorporation, valeur énergétique des produits (énergie/volume) en France, en 2010, par rapport aux objectifs européens de 2011.

XII - ANNEXE « COMPOSITION DES POLYMERES DU BOIS »

La composition chimique élémentaire du bois varie très peu d'une essence à l'autre ([Jammes, 2007](#)).

Avec des valeurs moyenne de 50% de carbone, 43% d'oxygène, 6% d'hydrogène, 1% d'azote et moins de 1% de cendres (silice, phosphates, potassium, calcium). Ces trois molécules permettent la synthèse des trois principales composantes de type macro-polymère qui forment les parois cellulaires du bois, à savoir : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

XII - 1 - La cellulose

La cellulose identifiée par Anselm Payen en 1838, est le constituant majoritaire avec une proportion de 50 % en masse des substances du bois. C'est le seul polymère des fibres de bois dont la composition et la structure sont bien connues. Cette molécule de fort poids moléculaire, est un polymère linéaire constitué de chaînes de 1 à 4 monomères de glucose β -liés. Pendant la croissance de la plante, les molécules de cellulose forment des fibrilles qui s'organisent en éléments structurants larges formant ainsi la paroi cellulaire des fibres de bois.

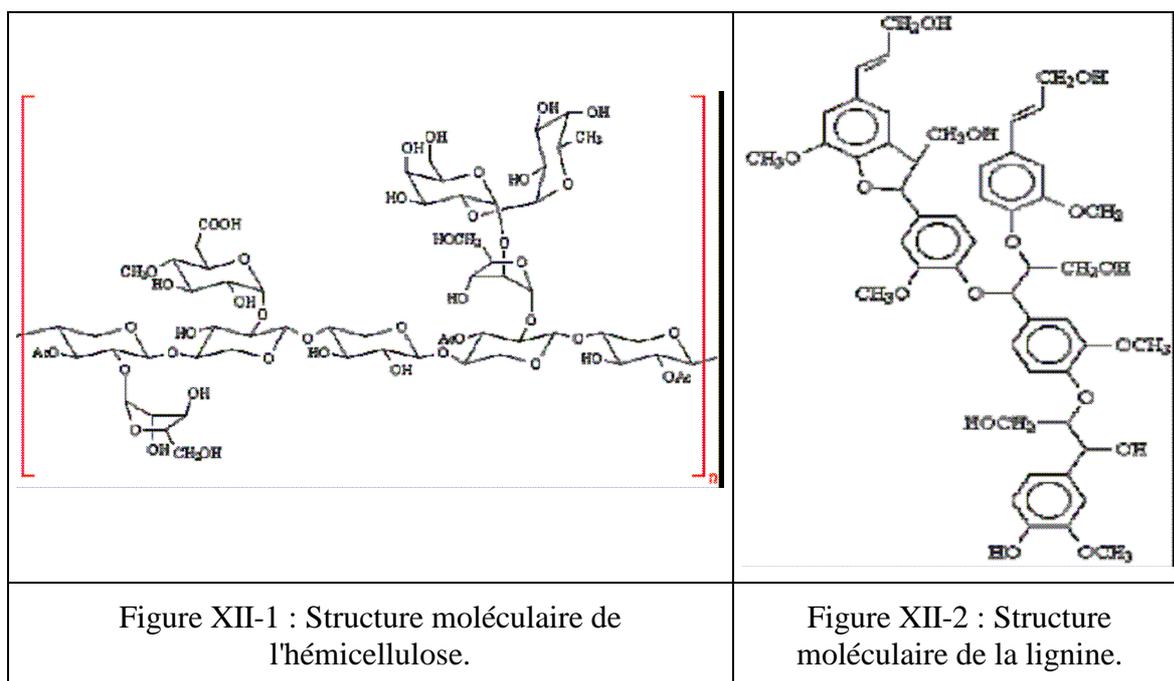
XII - 2 - Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polymères plus courts ou ramifiés de sucres à 5 atomes de carbone (pentoses), tels que le xylose, ou de sucres à 6 atomes de carbone (hexoses) autres que le glucose (Figure XII-1). Elles sont de structure amorphe et forment avec la lignine la gangue dans laquelle sont enrobées les fibrilles de cellulose. Si la structure de la cellulose est la même dans les différentes espèces, par contre les hémicelluloses varient considérablement selon l'essence, et notamment entre feuillus et résineux. Les hémicelluloses de feuillus sont généralement plus riches en pentoses, tandis que les hémicelluloses de résineux contiennent habituellement davantage d'hexoses.

XII - 3 - La lignine

Après les polysaccharides, les lignines sont les principaux constituants des plantes. Elles sont présentes dans les feuilles et tiges, jusqu'à 10 % de la masse, et jusqu'à 30 % de la masse dans le bois. En moyenne, la lignine représente 23 à 33 % des constituants du bois dans les bois tendres et 16 à 25 % dans les bois durs. Elle est le troisième constituant de la paroi cellulaire et se retrouve essentiellement vers l'extérieur des cellules et entre les cellules. Elle est également qualifiée de ciment cellulaire en liant les fibres de bois entre elles pour

former une substance dur et rigide. La lignine est un polymère tridimensionnel formé d'éléments de phénylpropanes assemblés au hasard par différents types de liaisons comme le montre la Figure XII-2. Sa structure et sa distribution dans le bois ne sont pas parfaitement connues. La structure de la lignine varie également entre feuillus et résineux. Les radicaux phényles sont plus souvent remplacés par des radicaux méthoxyles dans les lignines de feuillus. Ainsi les bois tendres (gymnospermes) contiennent principalement des unités guaiacyl, les bois durs (angiospermes) contiennent des lignines composées en quantités égales de guaiacyl et de syringyl.



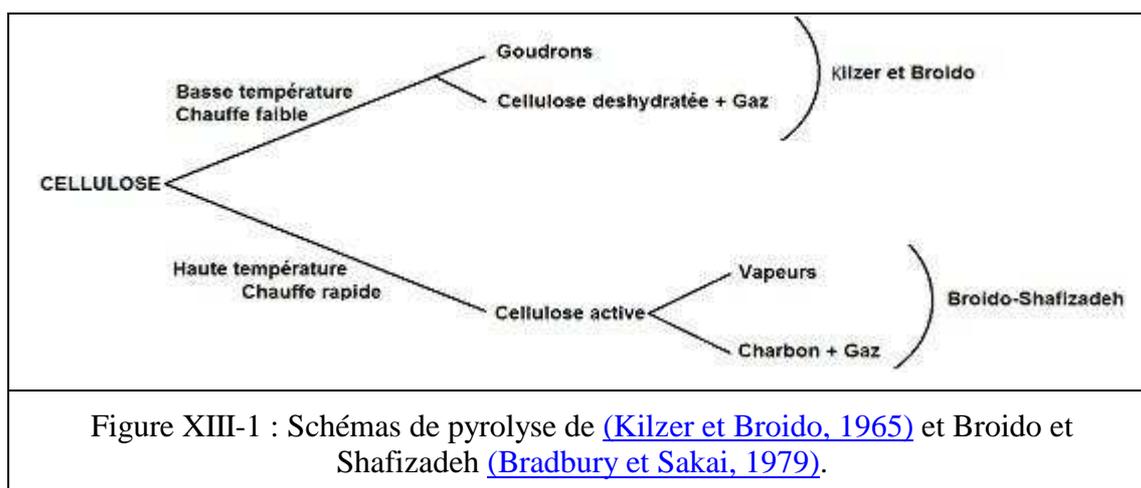
XIII - ANNEXE « LES MODELES DE LA PYROLYSE »

XIII - 1 - La pyrolyse de la cellulose :

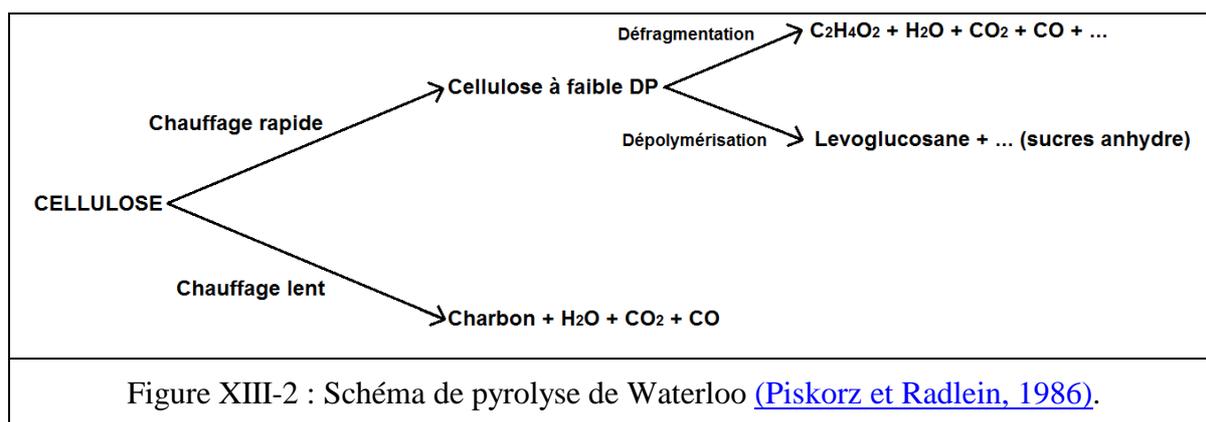
Le schéma réactionnel de la pyrolyse a été très étudié et on considère généralement que deux voies réactionnelles sont en concurrence selon la température.

Selon le modèle de [\(Kilzer et Broido, 1965\)](#) on observe la formation de cellulose déshydratée à basse température (200-280°C) qui conduit à la formation principale de charbon végétal, de CO₂ et d'eau (cf. Figure XIII-1).

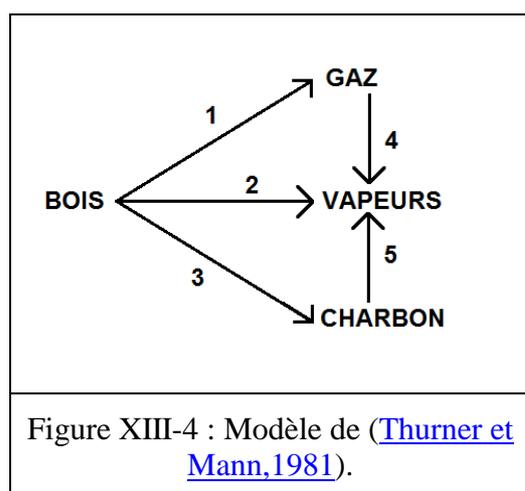
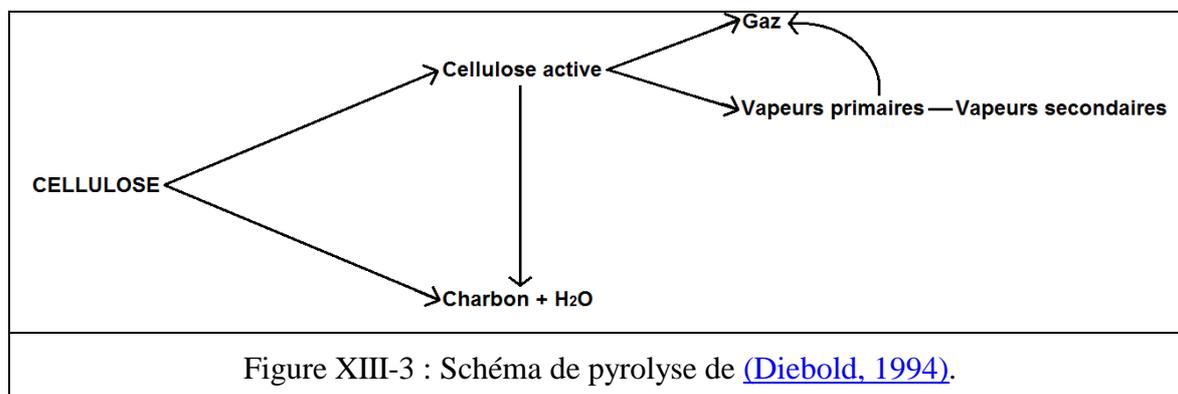
La seconde voie entre en jeu à plus haute température (supérieure à 300°C) et à des vitesses de chauffage élevées (plus de 100°C.s⁻¹). Dans ce cas, les réactions conduisent à la formation d'un composé intermédiaire, la « cellulose active » comme dans le modèle de Broido et Shafideh [\(Bradbury et Sakai, 1979\)](#) (cf. Figure XIII-1).



La notion de composés intermédiaires a été reprise ultérieurement. Ils ont été identifiés et caractérisés à Nancy au Laboratoire des Sciences du Génie Chimique (CNRS) par l'équipe de J. Lédé [\(Boutin, 1998\)](#) et [Lédé et Diebold, 2002\)](#). Ces études conduisent à proposer un nouveau modèle avec des réactions de dépolymérisation et de fragmentation ou de transglycosylation en parallèle (cf. Figure XIII-2) conduisant à une cellulose avec un degré de polymérisation (DP) faible correspondant à la cellulose active.



Les réactions des produits de dépolymérisation se passent en phase vapeur (réactions homogènes en phase vapeur) et sont décrites dans le modèle de ([Diebold, 1994](#)) (cf. Figure XIII-3).

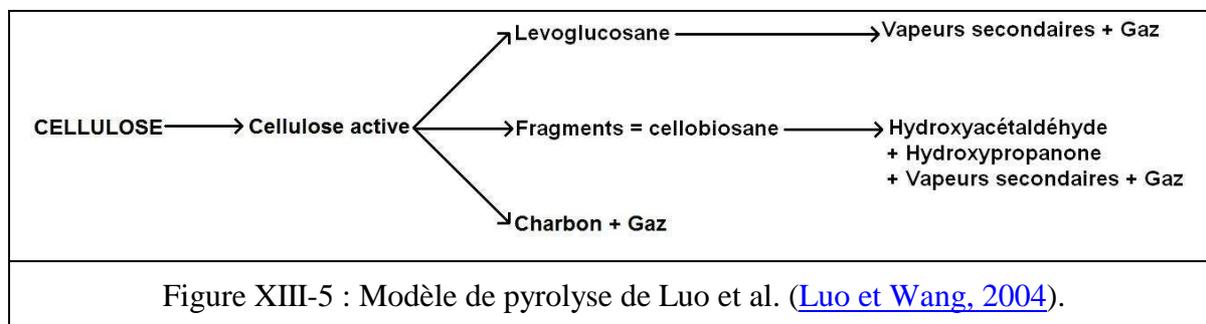


[2000](#)) utilisent un modèle directement dérivé du bois pour un chauffage très lent entre 20 et 40 K.min⁻¹.

Les réactions considérées par ([Thurner et Mann, 1981](#)) sont intra-particulaires (cf. Figure XIII-4), elles tiennent compte de la décomposition du bois (réaction 1-3) ainsi que des

réactions de craquage (réaction 4) et de repolymérisation des vapeurs (réaction 5) lors du passage à travers les pores du solide.

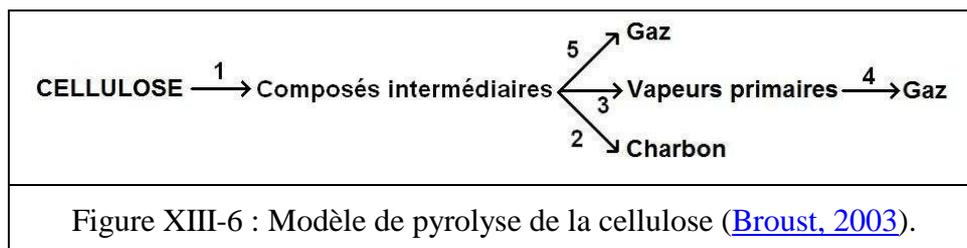
Cependant ce modèle n'est pas valable pour des vitesses de chauffage rapides. Les travaux de Boutin et Lédé ([Boutin et Ferrer, 2002](#) ; [Lédé et Diebold, 2002](#) ; [Lédé et Blanchard, 2002b](#)) ont mis en évidence la formation d'un composé liquide intermédiaire lors de la pyrolyse de la cellulose dans un four à image (pyrolyse flash avec une vitesse de chauffage initiale estimée à 1600 K.s^{-1}). Il s'agit de polymères ayant un DP de 2 à 7. La présence de ce composé intermédiaire est confirmée par ([Wooten et Seeman, 2004](#)). Quant à ([Luo et Wang, 2004](#)), ils introduisent des composés issus de la dégradation thermique de la cellulose dans leur modèle (cf. Figure XIII-5).



Ces composés ont déjà été mis en évidence par Lédé et al. ([Lédé et Diebold, 2002](#) et [Lédé et Blanchard, 2002b](#)) comme étant des oligosaccharides anhydres (DP 3 à 7), de la cellobiosane et de levoglucosane.

Cet intermédiaire à faible DP, est directement lié au phénomène de fusion du bois à 1013°C observé par Lédé et al. ([Lédé et Panagopoulos, 1985](#) ; [Lédé et Li, 1987](#) et [Lédé, 1994](#)). Il est nécessaire de le prendre en compte dans les modélisations de pyrolyse sous haut flux de chaleur. En revanche en thermogravimétrie où le chauffage est beaucoup plus lent il n'est pas nécessaire d'en tenir compte ([Lédé et Diebold, 2002](#)) En effet, sa durée de vie est très courte (0,3 s) et sa formation se produit à température constante de 947 K ([Boutin, 2002](#)).

Ces conclusions conduisent à la formation d'un modèle de décomposition de la cellulose sur le schéma de Broido-Shafizadeh mais pour des hauts flux de chaleur (cf. Figure XIII-6).



Les étapes 1, 2, 3 et 5 sont intra-particulaires et l'étape 4 se déroule en phase homogène gazeuse une fois que les produits ont diffusé à travers les pores du charbon, ou pendant le transport au contact du charbon chaud ([Boroson et Howard, 1989](#)). La réaction 5 reste une hypothèse de travail proposée par ([Diebold, 1994](#)) mais elle a été de nombreuses fois utilisée ([Hopkins et Antal, 1984](#) ; [Lédé et Blanchard, 2002b](#) et [Baumlin, 2006](#)).

Les cinétiques des étapes 1 à 3 ont été déterminées pour la cellulose et suivent le plus souvent une loi du premier ordre de type Arrhénius.

$$K_1 = K_{o,i} \exp(-E_{ai}/RT)$$

Les constantes de ces réactions sont publiées par Bradbury et Shafizadeh ([Bradbury et Sakai, 1979](#)) et [Shafizadeh et Maschio, 1980](#)) et analysées par ([Lédé et Diebold, 2002](#)).

Réaction	$K_{o,i}$	E_{ai} (kJ.mol ⁻¹)	Sources
1	$2,8.10^{19} \text{ s}^{-1}$	242	(Bradbury et Sakai, 1979)
	$2,2.10^{14} \text{ g.s}^{-1}$	167	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
2	$1,4.10^{10} \text{ s}^{-1}$	151	(Bradbury et Sakai, 1979)
	$3,1.10^{13} \text{ g}^{-0,5}.\text{s}^{-1}$	196	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
3	$3,2.10^{14} \text{ s}^{-1}$	198	(Bradbury et Sakai, 1979)
	10^{17} s^{-1}	238	(Antal et Varhegyi, 1995)
	$9,4.10^{15} \text{ g}^{-0,5}.\text{s}^{-1}$	217	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *

Tableau XIII-1 : constantes cinétiques de la décomposition de la cellulose.

* Koufopoulos et al. supposent un ordre 0 pour la réaction 1 et un ordre 1,5 pour les réactions 2 et 3.

Les enthalpies de réactions sont difficiles à déterminer expérimentalement et dépendent des conditions expérimentales. Elles peuvent être endothermiques ou exothermiques (cf. Tableau XIII-2).

Réaction	Composé	ΔH_1 (kJ.kg ⁻¹)	Sources
1	Cellulose	0	(Dibiasi et Russo, 1994b)
		40	(Lédé, 1994)
2	Cellulose	418	(Chan et Kelbon, 1985)
		-20	(Koufopoulos et Maschio, 1989)
3	Cellulose	418	(Chan et Kelbon, 1985)
		255	(Koufopoulos et Maschio, 1989)
		210	(Mok et Antal, 1983)
4	Cellulose	-42	(Curtis et Miller, 1988)
	Bois	1600±300	(Daugaard et Brown, 2003)
Tableau XIII-2 : Enthalpies de réaction.			

XIII - 2 - La pyrolyse des hémicelluloses

La part minoritaire des hémicelluloses (cf. I - 5 - 1 - 1 - 1 - 1 et XII -) dans la composition de la biomasse, leur variabilité chimique et leur réactivité élevée dès 150°C avec une décomposition complète vers 350°C en font des composés plus délicats à étudier que la cellulose.

Cependant les mécanismes mis en jeu seraient une dégradation en deux étapes avec une dépolymérisation des hémicelluloses en composés hydrosolubles suivie de leur décomposition en composés volatils ([Soltes et Elder, 1981](#)). Et les constantes cinétiques ont été étudiées (cf. Tableau XIII-3), avec pour modèle de base de la décomposition le même que celui envisagé ci-dessus pour la cellulose.

Réaction	$K_{o,i}$	E_{ai} (kJ.mol ⁻¹)	Sources
1	$3,3.10^6 \text{ g.s}^{-1}$	72	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
	$1,3.10^{18} \text{ g.s}^{-1}$	187	(Ward et Braslaw, 1985)
2	$2,5.10^{13} \text{ g}^{-0,5}.\text{s}^{-1}$	172	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
	$2,6.10^{11} \text{ s}^{-1}$	146	(Dibiasi et Russo, 1994b)
3	$1,1.10^{14} \text{ g}^{-0,5}.\text{s}^{-1}$	174	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
	$8,8.10^{15} \text{ s}^{-1}$	202	(Ward et Braslaw, 1985)
Tableau XIII-3 : Constantes cinétiques de décomposition du bois.			
* Koufopoulos et al. supposent un ordre 0 pour la réaction 1 et 1,5 pour les réactions 2 et 3.			

XIII - 3 - La pyrolyse des lignines

Les mécanismes sont encore très mal connus à cause en particulier de la structure complexe de la lignine qui varie en fonction de son origine mais aussi en fonction de son mode d'extraction. (cf. I - 5 - 1 - 1 - 1 - 1 et XII -).

De plus elle est très stable thermiquement ([Ward et Braslaw, 1985](#)). Sa pyrolyse ne débute réellement qu'au-delà de 600 C. Les réactions alors mises en jeu sont complexes : cyclisation, polymérisation, condensation, craquage, ...

Les produits générés sont alors principalement CO, CH₄, des hydrocarbures gazeux, l'acide acétique, l'hydroxyacétaldéhyde et le méthanol. Les composés de types polyaromatiques (les goudrons) comme les phénylphénols ou les composés benzéniques et le naphthalène sont obtenus lorsque les réactions secondaires sont favorisées ([Antal, 1985](#)).

Les constantes des réactions de décomposition sont alors :

Réaction	K _{o,i}	E _{ai} (kJ.mol ⁻¹)	Sources
1	3,3.10 ¹² g.s ⁻¹	148	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
	9,6.10 ⁸ s ⁻¹	108	(Dibiasi et Russo, 1994b)
2	4,4.10 ⁷ g ^{-0,5} .s ⁻¹	122	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
3	8,6.10 ⁸ g ^{-0,5} .s ⁻¹	137	(Koufopoulos et Maschio, 1989) *
2+3	3,4.10 ⁵ s ⁻¹	82	(Nunn et Howard, 1985) **
	7,1.10 ⁵ s ⁻¹	38	(Caballero et Font, 1995)**

Tableau XIII-4 : Constantes cinétiques de la décomposition de la lignine.

* Koufopoulos et al. supposent un ordre 0 pour la réaction 1 et 1,5 pour les réactions 2 et 3.

**Nunn et al. et Caballero et al. étudient la décomposition totale de la biomasse.

XIV - ANNEXE « LES PROCÉDES DE PYROLYSE »

Plusieurs types de pyrolyses existent en fonction de la température du réacteur et du temps de séjour des particules ou de la pression, et chacune nécessite un procédé et une installation spécifique.

Un autre critère à prendre en compte est le mode d'apport d'énergie pour réaliser la réaction endothermique de la pyrolyse. Cet apport calorifique peut être réalisé :

- par chauffage indirect, à partir d'une source externe, par combustion des gaz produits par exemple ou de coke,
- par chauffage interne, avec combustion d'une fraction de la charge. Ce mode de chauffage peut être réalisé par étagement du procédé, les gaz produits partiellement oxydés en sortie de dispositif, permettant de chauffer à contre-courant la charge entrante. L'utilisation de gaz chauds réducteurs pour l'apport calorifique peut être réalisée par plasma,
- par utilisation d'un média caloporteur intermédiaire (sables, billes, etc.), se réchauffant en boucle interne puis cédant son énergie calorifique à la charge à traiter.

XIV - 1 - Les procédés de pyrolyse lente

La pyrolyse lente se caractérise par une vitesse de chauffage faible de la biomasse en absence d'oxygène ($< 50^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à des températures de réaction inférieures à 600°C et des temps de séjour du solide de quelques heures. Même si les rendements en charbon dépendent des conditions de pyrolyse, ces derniers ne dépassent généralement pas 35 % en masse à la pression atmosphérique. Le rendement énergétique maximum est alors de 60 %. Les travaux menés sur la pyrolyse sous pression (plusieurs MPa) ont montré que des rendements supérieurs pouvaient être atteints avec une limite théorique se situant vers 55 % en masse (Mock, 1983 et Antal, 1998). On atteindrait alors des rendements énergétiques de 75 % (cf. Tableau XIV-1).

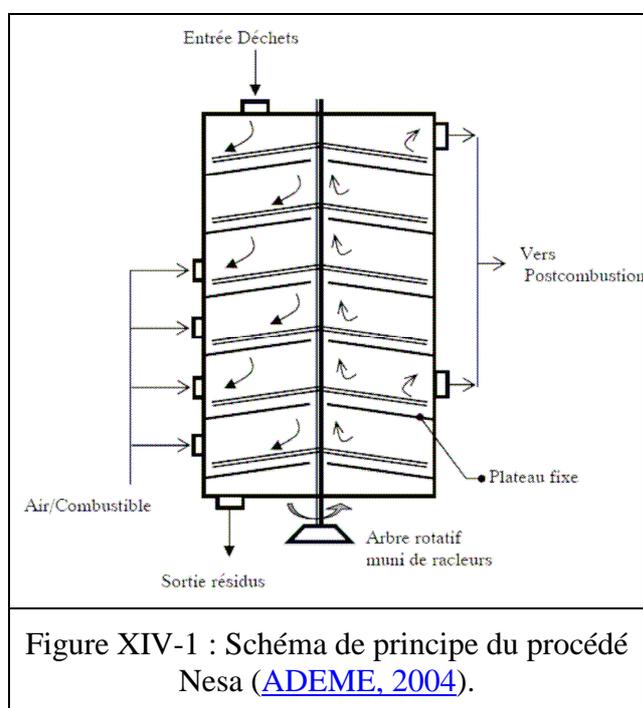
Rendements énergétiques des produits de pyrolyse (%) (Energie contenue dans les produits/Energie biomasse)	Pression atmosphérique	Sous pression
Liquide	20	20
Gaz	25	5
Solide	55	75

Tableau XIV-1 : Bilan énergie escomptable en fonction des conditions opératoires.
([Ballerini et Alazard-Toux, 2006](#)).

XIV - 1 - 1 - Procédés de type Nesa (Flowsheet)

Il s'agit de réacteurs à étages multiples. Le produit à traiter, généralement des déchets industriels solides ou des boues de stations d'épuration (STEP), circulent d'étage en étage du haut vers le bas tandis que les gaz circulent à contre-courant.

La matière va être séchée dans les étages supérieurs avant d'être chauffée en atmosphère pauvre en oxygène, au fur et à mesure de sa progression. Cela va permettre de volatiliser les matières organiques pour produire un gaz combustible, les produits solides ne contenant plus que des matières minérales et du carbone fixe. Le gaz obtenu est en partie, voire totalement utilisé pour apporter l'énergie au procédé.



Plusieurs installations utilisant ce procédé fonctionnent pour le traitement des déchets : boues de papeterie à Berglisch Gladbach, de STEP pour l'installation de CIBA GEIGY à Monthey, etc. En France, l'usine de Rochefort-sur-Nenon (Jura) des Ciments d'Origny, a associé à son procédé cimentier la pyrolyse des boues de rectification.

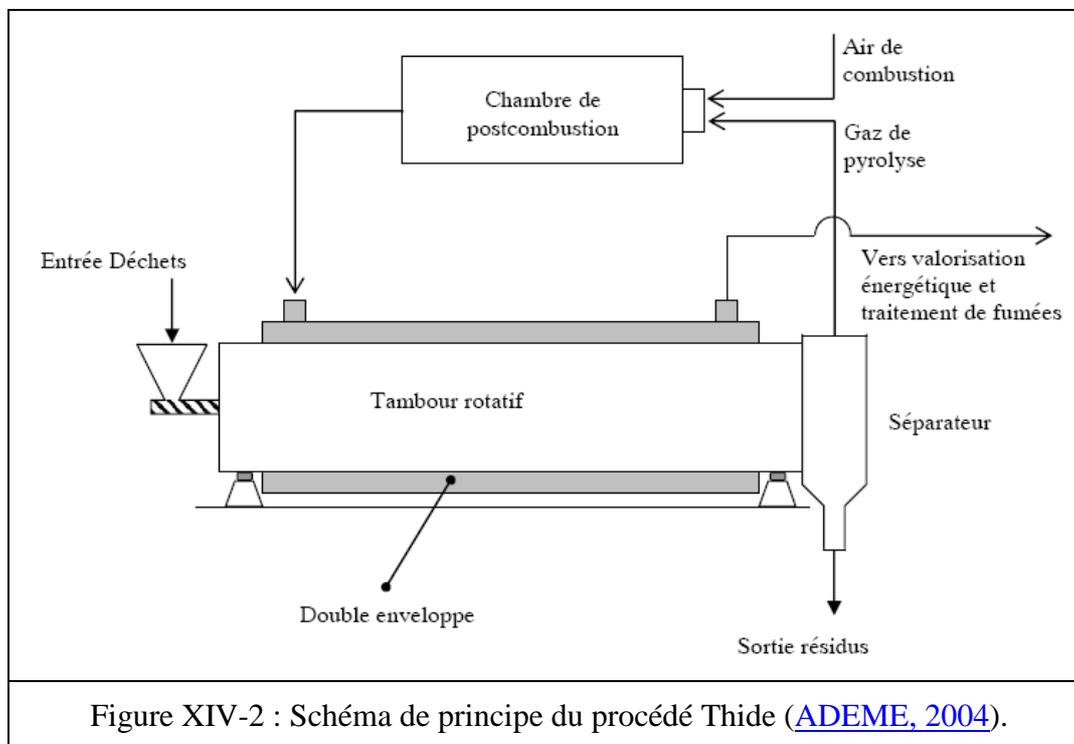
XIV - 1 - 2 - Procédés de type Thide

Ce procédé comporte quatre étapes :

- préparation des déchets,
- phase de pyrolyse,
- traitement des résidus carbonés,
- valorisation énergétique.

Le réacteur est un cylindre rotatif dans lequel circulent des fumées chaudes. Les déchets traités sont des déchets ménagers, des déchets industriels banals (DIB), des résidus de broyage automobile (RDA) non métallique, des déchets papiers ou des boues de STEP. Ils

subissent un traitement thermique conduisant à la formation de gaz de pyrolyse d'une part, et de solides carbonés d'autre part. Les gaz obtenus sont nettoyés et brûlés dans une chambre de combustion pour produire les fumées chaudes servant de source d'énergie.



En France une usine utilisant le procédé Thide avait vu le jour, l'usine d'Arthelyse dans la région d'Arras (Pas-de-Calais) qui aurait pour but de traiter 50 000 t.an⁻¹ de déchets. Mais celle-ci a fermé en janvier 2009 après cinq ans d'exploitation infructueuse ([Albertini, 2009](#)).

XIV - 2 - Les procédés de pyrolyse rapide

Les procédés de pyrolyse rapide font appel à différents principes pour répondre aux contraintes opératoires. Des flux thermiques de 50 W.cm⁻² paraissent nécessaires pour assurer des conditions de pyrolyse flash, mais de telles conditions s'avèrent difficilement réalisables à l'échelle industrielle.

Trois principaux types de procédés sont utilisés à ce jour.

XIV - 2 - 1 - Les procédés à lit fluidisé

Le principe de la fluidisation consiste à maintenir en suspension dans un lit de sable chaud les particules solides grâce à la circulation d'un gaz. Le sable a pour principal rôle de transmettre rapidement par échanges conductifs/convectifs l'énergie nécessaire à la pyrolyse.

L'augmentation de la vitesse du gaz au travers de la charge de particules permet de contrôler le régime hydrodynamique du lit et par conséquent le mode de contact gaz-solide. On distingue plusieurs régimes de fluidisation qui sont par ordre croissant de la vitesse du gaz, définis comme étant denses, bouillonnants, circulants et entraînés.

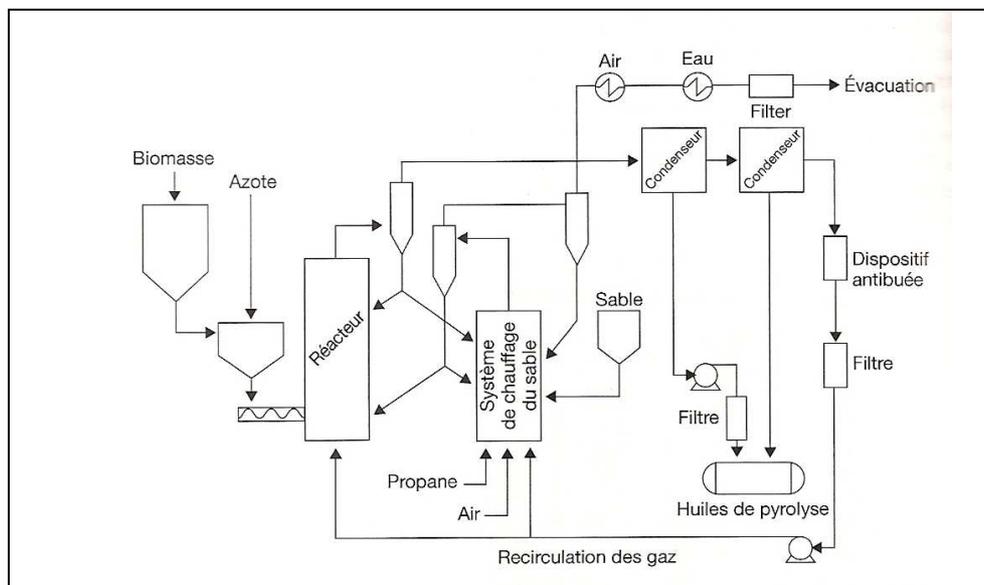
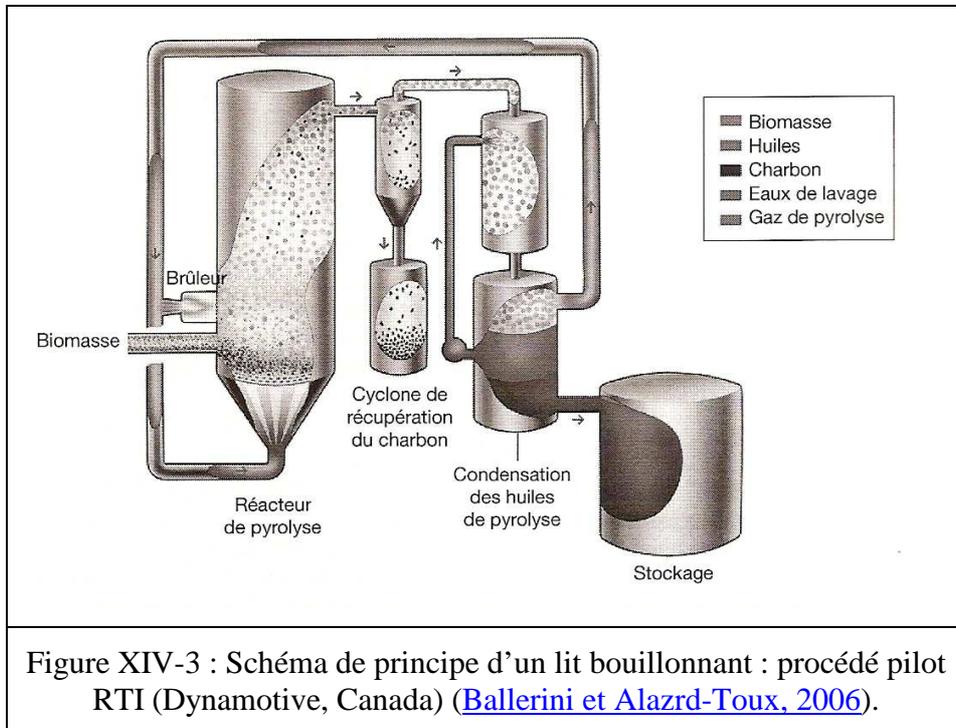


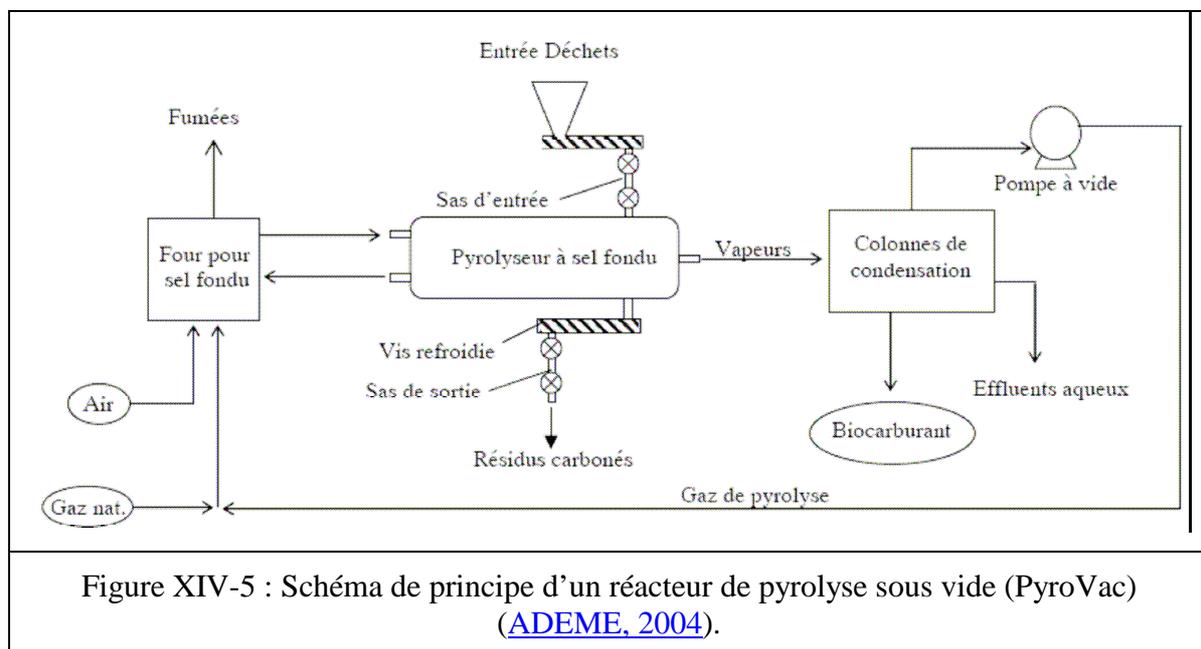
Figure XIV-4 : Schéma de principe d'un lit fluidisé : procédé Ensyn (Ballerini et Alazrd-Toux, 2006).

XIV - 2 - 2 - Les procédés ablatifs

Le principe est basé sur un transfert thermique par conduction de surface entre biomasse et les parois du réacteur. La biomasse est maintenue, par pression, au contact d'une surface chaude en glissement qui permet de littéralement faire fondre cette matière première en dégageant les vapeurs de pyrolyse. Ces dernières sont alors rapidement évacuées de la zone de réaction.

XIV - 2 - 3 - Les procédés sous vide

Le principe consiste à maintenir l'atmosphère du réacteur à des pressions très faibles (de l'ordre de 15 kPa). Ainsi, même si les vitesses de chauffage sont relativement faibles et correspondent à celles rencontrées dans les procédés de pyrolyse lente, le vide généré dans le procédé permet d'avoir des temps de séjours des vapeurs primaires très courts. Ces vapeurs sont de ce fait très rapidement évacuées de la zone réactionnelle évitant les réactions secondaires.



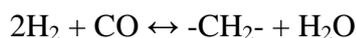
XIV - 2 - 4 - Bilans sur les procédés de pyrolyse rapide

Réacteurs	Modes de transferts thermiques supposés	-Avantages -Inconvénients -Caractéristiques	Développeurs
Ablatifs	95% conduction 4% convection 1% rayonnement	-Transport des particules solides par fluide gazeux pas toujours nécessaire. -Abrasion mécanique importante du charbon ; apport énergie problématique ; pas de transfert thermique par gaz. - Conception compacte ; granulométrie importante possible.	CNRS Nancy Université d'Aston NREL Pitech
Lit fluidisé	90% conduction 9% convection 1% rayonnement	-Transfert thermique élevé ; apport énergie directement dans le lit ou dans le gaz de fluidisation ; abrasion limitée du charbon. -Granulométrie limitée de la biomasse (6 mm). -Conception simple des réacteurs.	Union Fenosa Dynamotive RTI Wellman Fortum
Lit fluidisé circulant	80% conduction 19% convection 1% rayonnement	-Transfert thermique élevé ; craquage thermique de vapeurs possibles ; activité catalytique possible avec le charbon. -Teneurs en particules solides dans les huiles élevées ; charbon et sable à séparer ; granulométrie limitée de la biomasse (6 mm). -Changement d'échelle possible.	Ensyn CRES BTG Fortum
Lit entraîné	4% conduction 95% convection 1% rayonnement	-Faible transfert thermique ; granulométrie limitée de la biomasse (2 mm) ; mélange gaz/solide limité.	Egemin
Sous vide	Principalement par rayonnement et conduction	-Granulométrie importante ; faibles concentrations de fines dans les huiles. Transfert thermique faible ; technologie compliquée ; rendements en huiles plus faibles (<50 % en masse selon la matière première)	PyroVac

XV - ANNEXE « SYNTHÈSE FISCHER-TROPSCH »

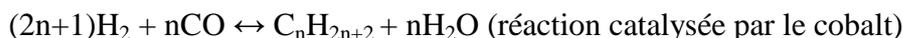
La synthèse Fischer-Tropsch vise à fabriquer, à partir de gaz de synthèse, un carburant de type gazole ou kérosène constitué d'un mélange d'hydrocarbures de différentes longueurs de chaîne carbonée.

Suite à la production de syngas, l'hydrogène et le monoxyde de carbone introduits dans l'unité Fischer-Tropsch réagissent exothermiquement pour former des radicaux alkyles et de l'eau selon l'équation suivante :



Des molécules d'eau alors formées réagissent également de manière exothermique avec le CO, selon la réaction dite de water gas shift, en présence d'un catalyseur à base de Fe.

Mais la principale réaction qui s'opère concerne les radicaux alkyles qui réagiront dès leur apparition pour former, dans un environnement catalytique à base de fer ou de cobalt, des chaînes hydrocarbonées de types oléfinique et paraffinique selon un processus proche de la polymérisation. La réaction globale peut alors être représentée par les équations suivantes :



La catalyse au fer oriente surtout la réaction vers la production d'oléfines, à même d'être utilisées pour la production de détergents synthétiques. En revanche la catalyse au cobalt employée avec un rapport H₂/CO proche de 2 permet la production de paraffines saturées (C_nH_{2n+2}) allant de l'éthane au C₈₀H₁₆₂. De fait, on cherche surtout à avoir une sélectivité allant de C₅ jusqu'à des produits liquides plus lourds avec un maximum de produits dans l'intervalle C₁₀ à C₂₀, c'est à dire avec un intervalle de distillation de 180 à 360°C, semblable à celui du gazole. Les chaînes hydrocarbonées de type paraffinique au-delà de C₂₀ étant des cires solides à température ambiante, une opération de craquage isomérisant est en général nécessaire. Afin d'obtenir le maximum de carburant diesel, on met en œuvre une unité d'hydrocraquage catalytique. Cette dernière unité a par ailleurs la propriété d'induire une isomérisation des chaînes hydrocarbonées linéaires en chaînes ramifiées, dont les températures de solidification sont abaissées et les indices de viscosité augmentés.

Le gazole ainsi produit est de grande qualité puisqu'il ne contient pas de soufre, d'azote, de métaux, ni d'aromatiques. Il possède de plus un indice de cétane élevé de l'ordre de 70-75 (à comparer à des valeurs de l'ordre de 50 pour des gazoles commerciaux). Ces propriétés en font un carburant de choix pour les véhicules diesel d'aujourd'hui et de demain,

notamment parce que son emploi permet une réduction notable des émissions de polluants par comparaison à un gazole classique.

XV - 1 - Origine et histoire de ce procédé

L'invention du procédé Fischer Tropsch date de 1925 et est attribuée à deux chercheurs allemands, Franz Fischer et Hans Tropsch, travaillant pour le Kaiser Wilhelm Institut (Allemagne).

XV - 1 - 1 - L'origine allemande: 124 000 barils synthétiques par jour en 1944...

Ce procédé a été mis au point et exploité par l'Allemagne, pauvre en pétrole et en colonies pétrolifères, mais riche en charbon pour produire du carburant liquide, qui a été massivement utilisé par les Allemands durant la Seconde Guerre mondiale. Ainsi a été montée la première usine pilote par Ruhrchemie AGS en 1934 et industrialisée en 1936.

Au début de 1944, le Reich produisait quelque 124 000 barils/jour de combustibles à partir de charbon, ce qui représentait plus de 90 % de ses besoins en essence d'aviation et plus de 50% du besoin total du pays en combustibles. Le carburant obtenu étant tout de même de moins bonne qualité (et surtout constance) que les carburant d'origine pétrolière, les ingénieurs ont donc eu recours à des injections d'eau afin de compenser des indices d'octane assez faibles. Cette production provenait de 18 usines de liquéfaction directe mais aussi de 9 petites usines FT, qui produisaient quelque 14 000 barils/jour.

XV - 1 - 2 - ...mais aussi au Japon

Le Japon a aussi tenté de produire des combustibles à partir de charbon, la production s'effectuait principalement par carbonisation à basse température, un processus peu efficace mais simple. Cependant, l'entreprise Mitsui a acheté une licence du processus Fischer Tropsch à Ruhrchemie pour construire trois usines à Miike, Amagasaki et Takikawa, qui n'ont jamais atteint leurs capacités nominales ce qui est dû à des problèmes de conception.

Dans les années 1944 le Japon produisait 114 000 tonnes de combustible à partir de charbon, mais seulement 18 000 d'entre elles étaient faites selon le procédé FT. Entre 1944 et 1945 les usines allemandes et japonaises ont été très endommagées par les bombardements alliés, et la majorité a été démontée après la guerre.

XV - 1 - 3 - Abandon de la technologie après la guerre sauf en Afrique du Sud

Les scientifiques allemands qui avaient mis au point le processus FT ont été capturés par les Américains et sept d'entre eux envoyés aux États-Unis dans le cadre de l'Opération

Paperclip. Cependant après structuration du marché pétrolier, et la forte baisse des prix, les États-Unis ont abandonné les recherches et le procédé Fischer-Tropsch est tombé en désuétude.

Au cours des années 1950, il a cependant retrouvé de l'intérêt en Afrique du Sud : ce pays, disposant d'abondantes ressources de charbon, a construit des mines hautement mécanisées (Sasol) qui approvisionnent des unités CtL (Coal to Liquids), dont la production repose sur deux synthèses Fischer Tropsch distinctes :

- Procédé Arge (développé par Ruhrchemie- Lurgi) pour la production d'hydrocarbures à haut point d'ébullition, tels que le gasoil et les cires.
- Procédé Synthol pour la production d'hydrocarbures à points d'ébullition plus bas, tels l'essence, l'acétone et les alcools.

La production suffisait à son alimentation en carburants routiers.

XV - 1 - 4 - Toujours utilisé actuellement

En 2006, ces unités couvrent environ un tiers des besoins sud-africains, et la société Sasol est devenue l'un des spécialistes mondiaux en la matière. Après le premier choc pétrolier de 1973, qui a provoqué l'augmentation du prix du pétrole brut, plusieurs sociétés et chercheurs ont essayé d'améliorer le procédé de base de Fischer-Tropsch, ce qui a donné naissance à une grande variété de procédés similaires, regroupés sous le volet de synthèse Fischer-Tropsch ou chimie Fischer-Tropsch.

XV - 2 - Applications éconologiques et durables

Le fait de liquéfier le charbon ou du gaz ne change rien, ou pas grand chose, à l'effet de serre et à l'épuisement des ressources fossiles, en effet ; le carbone sera rejeté tôt ou tard dans l'atmosphère et la ressource naturelle employée n'est pas renouvelable.

Il en va tout autrement en utilisant le procédé Fischer-Tropsch à partir de la biomasse, de biogaz ou même de déchets industriels organiques. Ainsi le principe général de la réaction Fischer-Tropsch s'est beaucoup diversifiée depuis l'origine, et a donné naissance à des procédés et appellations plus génériques, telles que CtL (Coal to Liquids), GtL (Gas to Liquids) mais surtout BtL (Biomass to Liquids). C'est cette dernière filière qui intéresse particulièrement l'éconologie.

XVI - ANNEXE « LES PROCÉDES DE GAZEIFICATION AUTOTHERMIQUES »

L'apport d'énergie nécessaire à la gazéification peut être effectué par une combustion partielle de la biomasse en présence d'air ou d'oxygène. Les procédés utilisant cette solution sont dits autothermiques. Ce fonctionnement implique une perte de C et H sous forme de CO₂ et H₂O qui ne seront pas valorisés en carburants.

Si on veut conserver toute la biomasse pour la conversion il faut envisager un apport d'énergie externe à hauteur d'environ 40 % du PCI de la biomasse entrante. Ces procédés sont alors appelés allothermiques.

Les réacteurs de gazéification de biomasse industriels sont dérivés des procédés développés pour la gazéification du charbon et se classent en différentes catégories :

- les lits fixes à co-courant ou à contre-courant,
- les lits fluidisés,
- les lits circulants,
- les flux entraînés (ou en courant fluide)

XVI - 1 - Les lits fixes à contre-courant (up-draft)

Dans ce type de réacteur la biomasse est introduite par le haut du réacteur et se déplace lentement vers le bas (cf. Figure XVI-1). Les gaz réactifs sont eux injectés chauds par le bas du réacteur et circulent vers le haut, à contre-courant de la biomasse. Du fait de sa circulation à travers la biomasse à température ambiante le gaz va se refroidir au fur et à mesure de son ascension créant des zones de différentes températures. Dans la zone la plus basse et donc la plus chaude du réacteur ($\approx 1200^{\circ}\text{C}$) se tiendront majoritairement des réactions de combustion. Plus haut on trouvera une zone de gazéification avec des températures élevées et la présence de gaz réactifs. Enfin, tout en haut du réacteur les particules seront séchées et pyrolysées dans des zones de basses températures ($< 500^{\circ}\text{C}$).

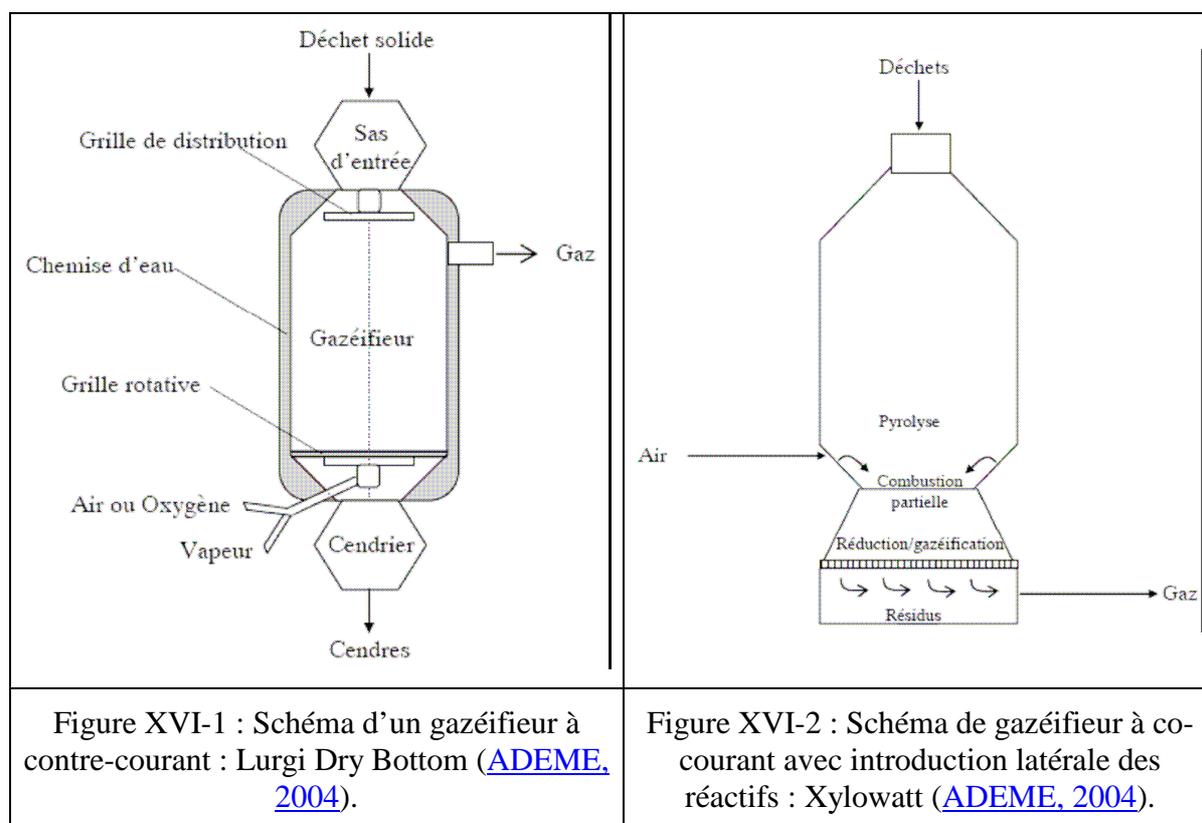
Les gaz obtenus s'échappent par la partie supérieure et les cendres sont évacuées en partie inférieure.

Cette technologie produit des gaz chargés en goudrons ($\approx 100\text{g.Nm}^{-3}$) qui sont difficilement utilisables directement en combustion. De plus elle semble limitée à l'utilisation de biomasse sèche avec des débits de 4 t/h (20 MWth) maximum.

XVI - 2 - Les lits fixes à co-courant (down-draft)

Dans cette configuration la biomasse et les réactifs gazeux sont introduits par le haut et /ou latéralement et circulent ensemble vers le bas (cf. Figure XVI-2). Les réactions de pyrolyse et de gazéification sont décalées spatialement si les réactifs sont introduits latéralement, sinon toutes les réactions ont lieu au même endroit.

Le gaz produit est récupéré en bas du réacteur, il ne traverse pas toute la matière, il est donc relativement peu chargé en goudrons (quelque g.Nm^{-3}) mais le débit semble limité à 500 kg.h^{-1} (2,5 MWth).



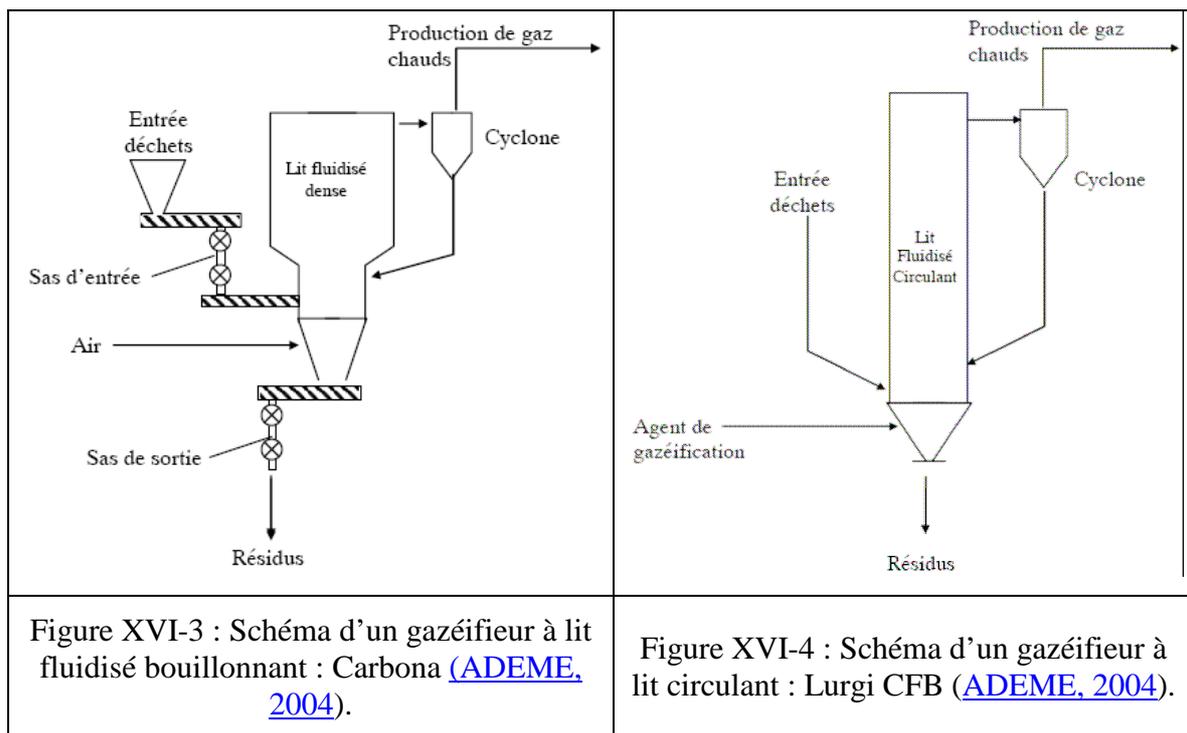
XVI - 3 - Les réacteurs à lits fluidisés bouillonnants

La biomasse est pré-séchée avant d'être introduite dans un lit fluidisé par les gaz réactifs en partie inférieure du réacteur (cf. Figure XVI-3). Le lit fluidisé est constitué d'un matériau inerte comme le sable ou possédant un effet catalytique (olivine, dolomite, ...). Du fait de l'homogénéisation permanente du lit, la température est uniforme et bien maîtrisée. Cependant elle ne peut pas dépasser les 950°C pour des contraintes liées aux matériaux d'une part, et d'autre part à cause de phénomènes de fusion des cendres à hautes températures qui entraîne une agglomération du lit.

Le lit doit être soutiré et renouvelé régulièrement pour éliminer les cendres. Le gaz obtenu à une teneur en goudrons moyenne de l'ordre de 10 g.Nm^{-3} .

XVI - 4 - Les lits circulants

Ici la recirculation du lit fluidisé se fait par une « jambe descendante » dans le réacteur. Cette technologie permet d'augmenter la vitesse de circulation et donc les cinétiques (cf. Figure XVI-4).



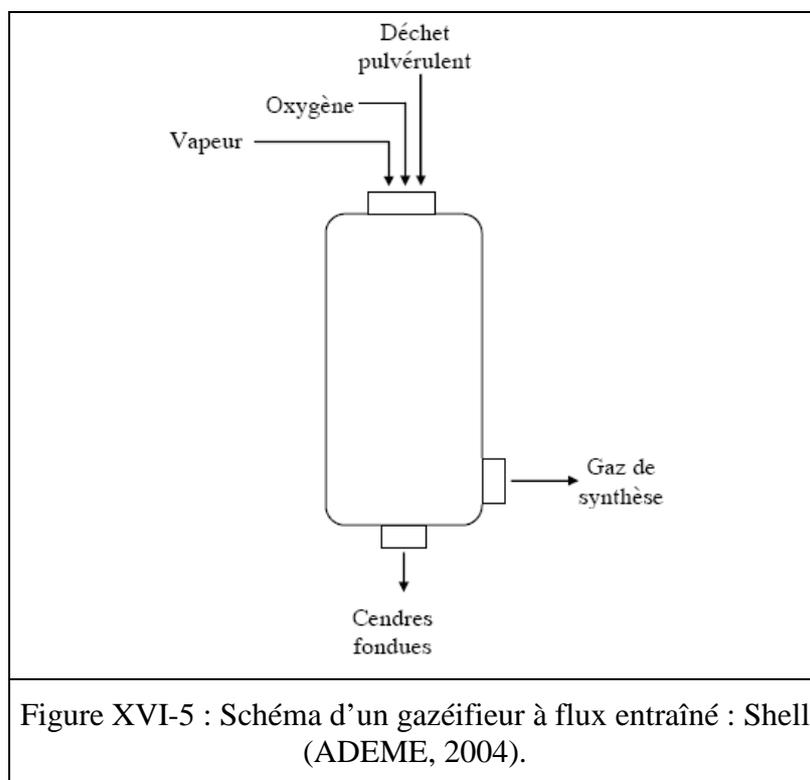
XVI - 5 - Les lits circulants à doubles corps

Cette technologie est dérivée des lits circulants. Le système de recirculation envoie le mélange après gazéification dans un réacteur séparé où va se produire la combustion. On sépare ainsi gaz de synthèse et gaz de combustion. Ces derniers étant retournés dans le premier réacteur pour y apporter l'énergie sous forme de chaleur.

XVI - 6 - Les réacteurs à courant fluide ou flux entraîné

Cela nécessite un prétraitement de la biomasse très particulier. Elle doit être torréfiée puis broyée ou bien être transformée en huile par pyrolyse flash. Le but étant de la rendre injectable à très forte vitesse dans un mélange gazeux réactif (gaz de pyrolyse + gaz réactif) à travers une flamme. La zone réactionnelle (flamme) est très chaude ($1\ 300$ à $2\ 000^\circ\text{C}$) ce qui

favorise la formation de CO et H₂ ainsi que le vaporéformage du CH₄ et la destruction des goudrons.



XVI - 7 - Récapitulatif des études et des réalisations

Technologies de gazéification	Les études (Ballerini et Alazard-Toux, 2006)	Les réalisations (ADEME, 2004)
Lits fixes à contre-courant	Wellman, Volund, Bioneer	Sasol (Afrique du Sud), DCG (Etats-Unis), Shanxi (Chine)
Lits fixes à co-courant	DTU, TKE, Biomass Engineering, Fluidyne, DeLacotte	Nippon Steel (Japon), Xylowatt (Belgique)
Lits fluidisés bouillonnants	EPI, Carbona, ASCAB	HTW (Winkler) (Japon, Allemagne), Biosyn, Carbona (Finlande, USA)
Lits circulants	FICFB, Lurgi, Foster Wheeler	Lurgi CFB (Allemagne, Australie, Hollande), Foster Wheeler (Finlande, Suède, Portugal), TPS Termiska (Suède, Italie, Royaume-Uni, Brésil)

Lits circulants à doubles corps	Ferco Battelle	
Réacteur à flux entraînés	Texaco, Choren, Future Energy, Lurgi MPG, Shell	Shell, Noell (Hollande, Angleterre), Lurgi MPG
Tableau XVI-1 : Récapitulatif des sociétés ayant étudié et réalisé des réacteurs de gazéification.		

XVII - ANNEXE « COMPOSITION DES VERRES FNOC 57 ET FN1C 101 »

XVII - 1 - Caractéristiques du verre FNOC 57

CARACTERISTIQUES	UNITES	SPECIFICATIONS	TOLERANCES (incertitudes d'analyse incluses)	RESULTATS
CHIMIQUES				
SILICE	%	58,80	$57,98 \leq \text{SiO}_2 \leq 59,62$	58,10
ALUMINE	%	4,30	$3,87 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 4,73$	4,42
OXYDE DE BORE	%	18,20	$17,42 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 18,98$	18,00
OXYDE DE SODIUM	%	7,00	$6,62 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 7,38$	6,75
OXYDE DE LITHIUM	%	2,60	$2,34 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 2,86$	2,56
OXYDE DE CALCIUM	%	5,20	$5,00 \leq \text{CaO} \leq 5,40$	5,21
OXYDE DE ZINC	%	3,20	$3,04 \leq \text{ZnO} \leq 3,36$	3,30
OXYDE DE ZIRCON	%	0,70	$0,53 \leq \text{ZrO}_2 \leq 0,87$	0,74

XVII - 2 - Caractéristiques du verre FN1C 101

CARACTERISTIQUES	UNITES	SPECIFICATIONS	TOLERANCES	RESULTATS
CHIMIQUES				
Al ₂ O ₃	%	1,00	± 0,3	1,02
B ₂ O ₃	%	17,70	± 1	17,90
CaO	%	4,00	± 0,3	4,09
Li ₂ O	%	2,80	± 0,3	2,70
Na ₂ O	%	7,50	± 0,5	7,50
SiO ₂	%	65,00	± 1	65,88
ZrO ₂	%	1,30	± 0,2	1,34
CoO	%	0,35	± 0,1	0,33
NiO	%	0,35	± 0,1	0,32
Grosses	%	>15 mm	0,2 % maxi	0,00
Fines	%	<0,25 mm	0,15% maxi	0,06

XVIII - ANNEXE « COMPOSITION DES MATERIAUX CERAMIQUES TESTES »

	Unités	HEXOL OY SSiC	CRYSTAR 2000	SILIT SKD	ANNASICO N RTH	CARBEL AL
Composition	%	---	SiC : >99 %	SiC : 88 %	SiC : 66% Si ₃ N ₄ : 25%	SiC 76 % Sialon 19 % Al ₂ O ₃ 7.5 % Si ₃ N ₄ 12 %
Température maximale	°C	1900	1600	1380	1550	---
Densité apparente	g/cm ³	3.13	2.7	3.05	2.8	2.65
Conductivité thermique	W/(m*K)	77.5 _(400° C)	25 _(1000°C)	35 _(1000°C)	20 _(1000°C)	18.02 _(1200°C)
Porosité	Vol %	---	15	0	<1	16
Tableau XVIII-1 : Compositions et propriétés des matériaux céramiques base SiC testés.						

	Unités	ALCOR 99	MC 85
Composition	%	Al ₂ O ₃ 99	Al ₂ O ₃ 85 Fe ₂ O ₃ 0.3
		Fe ₂ O ₃ 0.15	
		SiO ₂ 0.15	
		Na ₂ O + K ₂ O 0.4	
Densité apparente	g/cm ³	3	3.2
Porosité	%	16	13
Conductivité thermique	W/(m*K)	3.08 _(1150°C)	2.9 _(200-1000°C)
Tableau XVIII-2 : Compositions et propriétés des matériaux céramiques types silico-aluminates.			

XIX - ANNEXE « CARACTERISTIQUES DU CREUSET EN SISIC »

Product Data Sheet
SiSiC
 (Typical, Not For Specification)

<u>Classification:</u>	Siliconized Silicon Carbide (SiSiC)
<u>Chemical Analysis (%)</u>	
Silicon Carbide (SiC)	86
Silicon Metal (Si)	13-15
Others	<1.0
<u>Density (g/cc)</u>	3.05
<u>Apparent Porosity, % Fired</u>	<0.1
<u>Modulus of Rupture, (MPa)</u>	
Room Temp. (20°C)	240-260 MPa
2200°F (1200°C)	260-290 MPa
<u>Modulus of Elasticity (Gpa)</u>	
Room Temp. (20°C)	329
2200°F (1200°C)	301
<u>Thermal Expansion: (K-1x10-6 /°C)</u>	
Room Temp. (20°C)	4.5
<u>Thermal Conductivity, W/m.K</u>	
2200°F (1200°C)	45
<u>Recommended Maximum Use Temperature(°C)</u>	1360-1380

ASTM test methods used where applicable for determination of test data. The information provided is based upon the best laboratory data available. No guarantee or warranty is implied; data is not to be used for specification purposes.

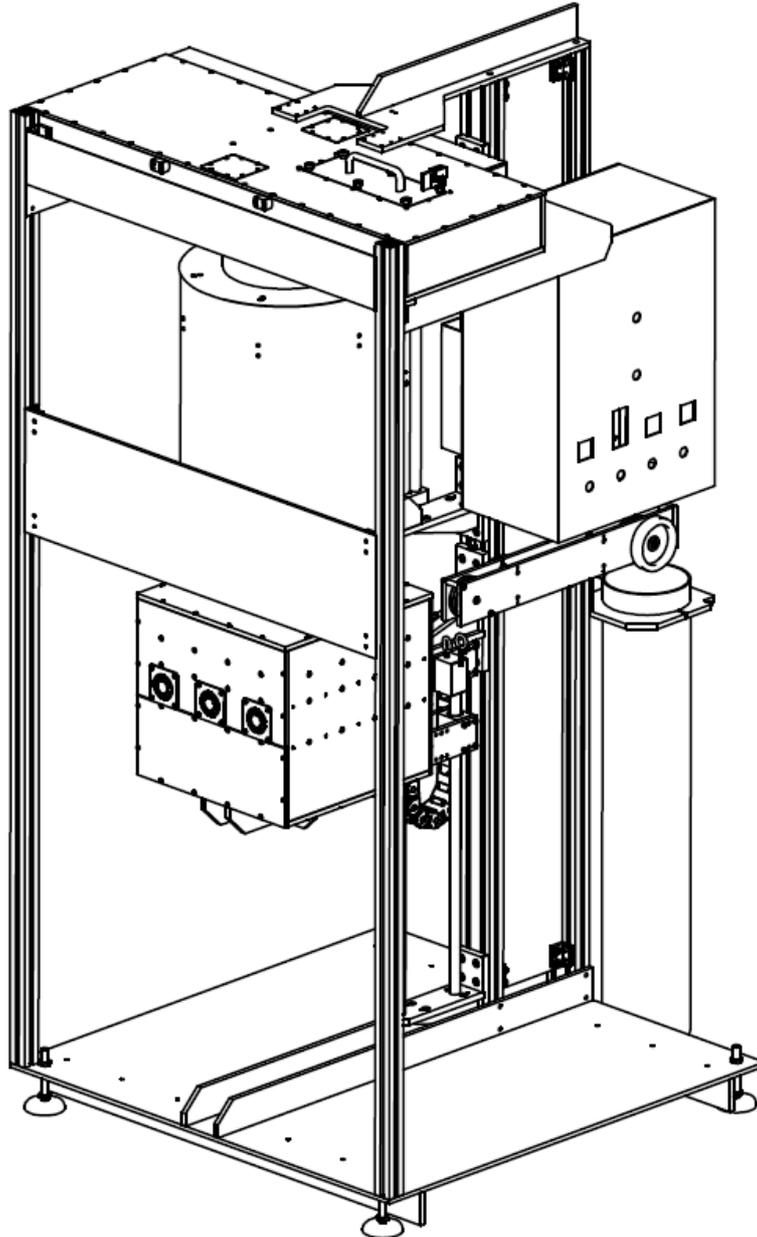
Notes: lbs/ft³ x (.016) = gm/cc
 psi x 6.89 = kPa
 BTU·in/hr·ft²·°F x (3.4 x 10⁻⁴) = Cal·cm/cm²·sec·°C

XX - ANNEXE « CARACTERISTIQUES DE LA ZIRLANE ISOLANTE »

Caractéristiques		Qualité
Définition	Unité	ZIRLANE
Température d'utilisation	°C	1400
Densité		0.128
Teneur en : Al ₂ O ₃	%	34
SiO ₂	%	45
ZrO ₂	%	20
Fe ₂ O ₃ + TiO ₂	%	0.2
CaO +MgO	%	0.4
Na ₂ O + K ₂ O	%	0.5
Retrait linéaire après 24h à 1400°C	%	3
Conductivité thermique à : 400°C	W/m/K	0.10
600°C	W/m/K	0.13
800°C	W/m/K	0.19
1000°C	W/m/K	0.25
1200°C	W/m/K	0.36

XXI - ANNEXE « SCHEMAS DU DISPOSITIF ATG DU LABORATOIRE RAPSODEE »

Ind	A			68	25	Plan de sous-ensemble	
		Dessiné par: B/F		Four thermogravimétrique 2009-015\E2D Ensemble.dft			
		Date: 14/10/2010					
ETS REVERDY		4 Rue du stade 28480 CHASSANI		Tel: 02.37.53.11.94		RepE2D Ensemble	
		reverdy@wanadoo.fr		Fax: 02.37.53.11.74			
REPRODUCTION INTERDITE CE DOCUMENT EST COMMUNIQUE A TITRE CONFIDENTIEL ET RESTE L'ENTIERE PROPRIETE DE REVERDY REPRODUCTION PROHIBITED THIS DOCUMENT IS CONFIDENTIALLY IMPARTED AND REMAINS THE FULL PROPERTY OF REVERDY VERVIELFALTIGUNG VERBOTEN DIESER BELEG WIRD VERTRAULICH MITGETEILT UND BLEIBT DAS VOLLIGE EIGENTUM VON REVERDY							



XXI - 1 - Plan de détail du four

