

Gazéification catalytique du Miscanthus X giganteus et vaporeformage d'un composé modèle : production de gaz de synthèse.

Rudy Michel

► To cite this version:

Rudy Michel. Gazéification catalytique du Miscanthus X giganteus et vaporeformage d'un composé modèle : production de gaz de synthèse.. Autre. Université Paul Verlaine - Metz, 2009. Français. NNT : 2009METZ044S . tel-01752675

HAL Id: tel-01752675

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752675>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE – METZ

Ecole Doctorale Lorraine de Chimie et Physique Moléculaires

Synthèses, Expériences, Simulations, Applications:
de la Molécule aux Edifices Supramoléculaires

Spécialité : CHIMIE

Présentée par : **Rudy MICHEL**

Pour obtenir le grade de

Docteur de L'Université Paul Verlaine - Metz

Sujet de thèse

**Gazéification catalytique du Miscanthus X gigantes
et vaporeformage d'un composé modèle :
Production de gaz de synthèse**

Soutenu le 12 Novembre 2009 devant le jury composé de :

Mr. Pascal Granger	Professeur (UCCS, Lille)	Rapporteur
Mr. Patrick Da Costa	Maitre de Conférences HDR (LRS, Paris VI)	Rapporteur
Mr. Sergio Rapagnà	Professeur (Université Teramo, Italie)	Examineur
Mme. Claire Courson	Maitre de Conférences HDR (ECPM, Strasbourg)	Examineur
Mr. Philippe Burg	Professeur (LCME, Metz)	Directeur de Thèse
Mr. René Gruber	Professeur (LCME, Metz)	Co-directeur de thèse
Mr. Gérald Djéga Mariadassou	Professeur	Invité

Remerciements

Tout d'abord, je voudrais remercier mon directeur de thèse, Chef Philippe Burg, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, pour ses nombreux conseils, son soutien et sa confiance. Je remercie également mon co-directeur de thèse, Herr Primus Directeur René Gruber pour son aide dans mes travaux de recherche, pour la qualité de son encadrement, sa patience, pour nos discussions et ses corrections qui ont rendu possible la réalisation de cette thèse. Je pense avoir mûri et c'est en partie grâce vous. Ce fût une chance d'avoir deux chefs aussi compétents que compréhensifs.

Ensuite, je voudrais remercier le Professeur Sergio Rapagnà, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de Teramo, pour les discussions, ses suggestions et sa patience qui ont permis la réalisation de ce travail, où j'ai pu utiliser un équipement perfectionné de gazéification. Aux cours de mes séjours en Italie j'ai pu visiter Rome, l'Aquila et Teramo, qui sont de magnifiques villes pleines de richesses, où j'ai rencontré des personnes comme Gisella qui m'on fait partager leurs habitudes et leurs usages. Je tiens à remercier également tous les thésards et de Teramo pour leurs sympathies, et leurs aides, j'ai passé de très bons moments et de nombreux fous rires à discuter et à sortir avec eux.

Je voudrais également remercier Monsieur Andrzej Krztoń pour m'avoir accueilli dans son laboratoire à l'Université de Gliwice, qui m'a fait bénéficier de nombreux conseils en reformage ainsi que toutes ses observations. J'exprime aussi toute ma reconnaissance au Professeur Gérald Djéga Mariadassou pour sa disponibilité et ses précieux conseils sur les réactions catalytiques en vaporeformage, et son aide à la formation des schémas réactionnels. J'ai passé de très bon moment à Gliwice avec vous lors de nos discussions et nos soirées.

Je tiens à remercier Agatha qui s'est soigneusement occupée de moi durant mes séjours et qui m'a aidé dans l'apprentissage et l'application des techniques de reformage. Enfin je remercie tout le personnel de Gliwice pour leurs soutiens et leurs aides.

Je souhaite remercier le Professeur Alain Kiennemann et Madame Claire Courson pour avoir fourni les catalyseurs. Je tiens également à les remercier pour leurs conseils, pour m'avoir guidé aux cours des différentes expériences de gazéification, de reformage, et de la caractérisation des catalyseurs.

Je tiens à remercier les coordinateurs du GDRI, Monsieur Patrick Da Costa et Monsieur Andrzej Krztoń, pour m'avoir invité à Zakopane. Ce fut des semaines inoubliables où j'ai pu faire mes premières présentations et sauter à l'élastique d'une grue de 90 mètres. Je remercie également mes colocataires durant ces GDRI, Andrea, Sébastien et Rui. Je remercie également toutes les autres personnes avec qui j'ai passé de bons moments.

Je voudrais dire un grand merci, à Julie et Jérôme pour nos soirées au cinéma, à Catherine, Sandrine, Annia, Sébastien et Sakina, pour ces 3 ans passés ensemble.

Je remercie tous les autres membres du laboratoire, qui m'ont témoigné leur soutien et leur amitié, et notamment Muriel qui a bien voulu corriger ce mémoire. Je tiens à remercier également Franck et Jérôme de l'IUT Moselle Est pour leurs aides en Porosimétrie et en DRX, ainsi que Nouari pour les analyses en MEB sans oublier Patricia.

Je tiens à remercier particulièrement Manuela pour sa bonne humeur, son humour, tu m'as beaucoup aidé sur le pilote de gazéification à Teramo, mais également sur les analyses de goudrons à Metz. J'ai passé de très bon moment en Italie, où tu nous as fais découvrir Rome, Teramo et les arrosticini que Mr Gruber apprécie beaucoup.

Pour Terminer Je remercie Messieurs Patrick Da Costa et Pascal Granger pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de ce travail, ainsi que Sergio Rapagnà, Claire Courson et Gérald Djéga Mariadassou de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury de thèse.

Un dernier mot pour mes copains de midi au LSMCL et au LEM pour nos grandes discussions.

Et parce qu'on garde le meilleur pour la fin, je remercie Pierre Magri, derrière ce personnage bourru se cache un chou à la crème débordant d'amour..., Anne-Marie que j'embrasse sera d'accord avec moi.

Enfin je remercie ma famille, mes parents et mes frères, tous mes amis et mes fans qui m'ont soutenu durant ses longues années.

Glossaire

BICAL:	Biomass Industrial Crops Limited
COV:	Composés Organiques Volatiles
CTG:	Conseil Technologies de la Gazéification
Daf:	Dry Ash Free
DRX:	Diffraction des Rayons X
EDX:	Energy Dispersive X-ray
ER:	Electron Rétrodiffusé
ES:	Electron Secondaire
ETBE:	Ethyl Tertio Butyl Ether
GazOli800:	Gazéification en présence d'olivine à 800°C
GazOli900:	Gazéification en présence d'olivine à 900°C
GazOliNi800:	Gazéification en présence de Ni-olivine à 800°C
GazOliNi900:	Gazéification en présence de Ni-olivine à 900°C
GC/MS:	Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse
GIEC:	Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat
HAP:	Hydrocarbure aromatique polycyclique
HPLC:	Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance
IGCC:	Integrated Gasification Combined Cycle
IRTF:	InfraRouge par Transformée de Fourier
MEB:	Microscopie Electronique à Balayage
MNP :	Méthyl-naphtalène
MS:	Matière sèche
MXG:	Miscanthus X giganteus
Ni-olivine NR:	Catalyseur Ni-olivine Non Régénéré
Ni-olivine R:	Catalyseur Ni-olivine Régénéré
NPK:	Azote, phosphore, Potassium
PIB:	Produit Intérieur Brut
Syngaz:	Gaz de synthèse
T _c :	Temps de contact
Tr:	Temps de rétention
UIOM:	Unités d'Incineration des Ordures Ménagères
VPR:	Vaporeformage

VPRNioli:	Vaporeformage en présence de Ni-olivine
VPRoli:	Vaporeformage en présence de Ni-olivine
WGS:	Water Gas Shift / Réaction du gaz à l'eau

Table des matières

Glossaire.....	- 3 -
Introduction	- 9 -
Chapitre I: Production d'énergie issue de la biomasse	- 14 -
1.1 Introduction	- 15 -
1.2 Contexte énergétique.....	- 15 -
1.2.1 Situation économique.....	- 15 -
1.2.2 Situation énergétique.....	- 15 -
1.2.3 Situation environnementale.....	- 16 -
1.3 Les énergies renouvelables.....	- 17 -
1.5 Composition de la biomasse.....	- 19 -
1.5.1 La cellulose	- 20 -
1.5.2 L'hémicellulose.....	- 20 -
1.5.3 Les lignines	- 22 -
1.6 Valorisation de la biomasse.....	- 23 -
1.7 Le Miscanthus X giganteus	- 24 -
1.7.1 Histoire du miscanthus	- 25 -
1.7.2 Description du Miscanthus X giganteus.....	- 26 -
1.7.3 Condition de culture	- 26 -
1.7.3.1 Exigences en intrants.....	- 26 -
1.7.3.2 Exigences en eau	- 27 -
1.7.3.3 Qualité d'une plante à vocation de biomasse	- 27 -
1.7.4 La photosynthèse en C4	- 28 -
1.7.5 Composition du miscanthus	- 28 -
1.7.5.1 Composition minéralogique moyenne	- 28 -
1.7.5.2 Composition élémentaire organique moyenne	- 29 -
1.7.5.3 Composition des cendres.....	- 30 -
1.7.5.4 Pouvoir calorifique	- 30 -
1.7.5.5 Humidité du MXG	- 31 -
1.7.5.6 Tolérances du MXG	- 31 -
1.7.6 Comportement environnemental.....	- 32 -
1.7.7 Valorisation du miscanthus	- 32 -
1.8 Conclusion.....	- 34 -
Chapitre II: Conversion thermochimique de la biomasse : Etat de l'art	- 36 -
2.1 Introduction	- 37 -
2.2 Les différentes voies de conversion	- 37 -
2.3 Procédés thermochimiques.....	- 38 -
2.3.1 La combustion	- 38 -
2.3.2 La pyrolyse.....	- 39 -
2.3.3 La gazéification de la biomasse	- 39 -
2.4 Etude de la gazéification	- 39 -
2.4.1 La gazéification en substitution de la production des hydrocarbures	- 39 -
2.4.2 Principe.....	- 40 -
2.4.3 Mécanisme	- 41 -

2.5	Les différents types de procédés	- 42 -
2.5.1	Lits fixes	- 42 -
2.5.1.1	Lit à contre-courant	- 42 -
2.5.1.2	Lit à co-courant	- 43 -
2.5.2	Lits fluidisés	- 43 -
2.5.2.1	Lit fluidisé dense	- 44 -
2.5.2.2	Lit fluidisé circulant	- 44 -
2.5.2.3	Lit fluidisé entraîné	- 45 -
2.6	Le parcours industriel et économique de la gazéification	- 46 -
2.6.1	L'histoire de la gazéification	- 46 -
2.6.2	La gazéification à l'heure actuelle	- 47 -
2.6.3	L'avenir de la gazéification	- 48 -
2.7	Processus thermochimique	- 48 -
2.8	Produits de la gazéification	- 50 -
2.8.1	Les résidus carbonés	- 50 -
2.8.2	Les produits gazeux	- 50 -
2.8.3	Les goudrons	- 50 -
2.8.3.1	Définition des goudrons	- 51 -
2.8.3.2	Maturation des goudrons	- 52 -
2.8.3.3	Classification des goudrons	- 52 -
2.9	Valorisation des produits de gazéification	- 53 -
2.9.1	Reformage catalytique	- 53 -
2.9.1.1	Reformage du méthane	- 53 -
2.9.1.2	Reformage des goudrons	- 54 -
2.9.2	Utilisation du syngaz : synthèse de composés oxygénés	- 56 -
2.9.2.1	Production d'hydrogène	- 56 -
2.9.2.2	Synthèse de l'ammoniac	- 57 -
2.9.2.3	Synthèse du méthanol	- 57 -
2.9.2.4	Synthèse de biocarburants	- 57 -
2.9.2.5	Synthèse de plastifiants	- 58 -
2.10	Les catalyseurs	- 58 -
2.10.1	Les métaux alcalins	- 59 -
2.10.2	Les oxydes non métalliques	- 60 -
2.10.3	Les catalyseurs à base de nickel	- 61 -
2.10.4	Les catalyseurs Ni-olivine	- 62 -
2.11	Conclusion	- 63 -
Chapitre III: Gazéification du Miscanthus X giganteus		- 64 -
3.1	Introduction	- 65 -
3.2	Dispositif expérimental	- 65 -
3.2.1	Réacteur à lit fluidisé	- 65 -
3.2.2	Analyses de gaz	- 66 -
3.3	Paramètres étudiés	- 67 -
3.3.1	La température	- 67 -
3.3.2	Les catalyseurs	- 68 -
3.3.3	Influence de la granulométrie sur le débit gazeux	- 69 -
3.4	Protocole expérimental	- 70 -
3.5	Gazéification du Miscanthus X giganteus	- 71 -
3.5.3	Evolution de la composition de la phase gazeuse	- 73 -

3.5.4	Evolution de l'hydrogène en fonction du temps	- 75 -
3.5.5	Evaluation de la consommation d'eau	- 76 -
3.5.6	Comparaison des résultats du MXG avec d'autres biomasses	- 77 -
3.6	Analyse des catalyseurs.....	- 78 -
3.6.1	Présentation des techniques.....	- 78 -
3.6.1.1	Porosimétrie à mercure.....	- 78 -
3.6.1.2	Diffraction des Rayons X (DRX).....	- 79 -
3.6.1.3	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	- 80 -
3.6.2	Etude du comportement des catalyseurs	- 80 -
3.6.2.1	Analyse par porosimétrie à mercure.....	- 81 -
3.6.2.2	Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	- 83 -
3.6.2.3	Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	- 87 -
3.6.2.4	Formation de l'alliage Fe-Ni.....	- 92 -
3.7	Analyse des résidus carbonés	- 93 -
3.8	Conclusion.....	- 93 -
Chapitre IV: Etude des goudrons		- 94 -
4.1	Introduction	- 95 -
4.2	Récupération des goudrons	- 95 -
4.2.1	Méthode 1 (Condensation).....	- 95 -
4.2.2	Méthode 2 (Barbotage).....	- 96 -
4.3	Matériels et méthodes.....	- 97 -
4.3.1	Analyse infrarouge (IRTF).....	- 98 -
4.3.2	Analyse GC/MS	- 98 -
4.4	Résultats des analyses des goudrons récupérés par condensation.....	- 99 -
4.4.1	Analyse Infrarouge sur les goudrons obtenus par condensation	- 99 -
4.4.2	Analyse GC/MS sur les goudrons obtenus par condensation	- 101 -
4.5	Résultats des analyses par GC/MS des goudrons extraits par l'isopropanol	- 103 -
4.5.1	Evaluation de la quantité de goudrons	- 104 -
4.5.2	Analyse par GC/MS	- 104 -
4.6	Conclusion.....	- 106 -
Chapitre V: Vaporeformage d'un composé modèle.....		- 108 -
5.1	Introduction	- 109 -
5.2	Vaporeformage du méthyl-naphtalène	- 109 -
5.2.1	Les réactions induites	- 110 -
5.2.2	La formation du dépôt de carbone.....	- 111 -
5.2.3	Les réactions secondaires issues du reformage du MNP	- 113 -
5.3	Dispositif expérimental	- 114 -
5.3.1	Présentation du réacteur	- 114 -
5.3.2	Catalyseurs utilisés.....	- 116 -
5.3.3	Protocole expérimental du vaporeformage	- 116 -
5.3.4	Les principes de calcul de taux de conversion et des rendements	- 117 -
5.4	Résultats du Vaporeformage du MNP	- 118 -
5.4.1	Résultats sur l'activité de l'olivine seule : VPRoli	- 118 -
5.4.2	Résultats sur l'activité du Ni-olivine : VPRNioli.....	- 119 -
5.4.3	Influence de l'eau sur l'activité du Ni-olivine	- 119 -
5.4.4	Résultats du vaporeformage après prétraitement avec l'eau	- 120 -

5.4.5	Influence du carbone sur l'activité du Ni-olivine.....	- 122 -
5.5	Etude de la réaction du gaz à l'eau (WGS)	- 124 -
5.5.1	Présentation du dispositif expérimental	- 124 -
5.5.2	Protocole expérimental.....	- 124 -
5.5.3	La réaction du gaz à l'eau	- 125 -
5.5.4	Les calculs utilisés pour les rendements	- 127 -
5.6	Résultats de la réaction du gaz à l'eau WGS	- 128 -
5.6.1	Activité des catalyseurs	- 128 -
5.7	Mécanismes réactionnels.....	- 130 -
5.7.1	Influence du temps de contact lors de la réaction du gaz à l'eau	- 132 -
5.8	Caractéristiques des catalyseurs Ni-olivine après vaporeformage	- 133 -
5.8.1	Analyse par diffraction des rayons X.....	- 133 -
5.8.2	Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	- 134 -
5.9	Conclusion.....	- 137 -
Conclusion générale		- 138 -
Annexes		- 147 -
Annexe I		- 148 -
Annexe II.....		- 161 -
Annexe III		- 162 -
Annexe IV		- 165 -
Annexe V.....		- 168 -
Annexe VI		- 171 -
Références bibliographiques		- 172 -

Introduction

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un Groupe de Recherche International soutenu par le Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) et l'Académie Polonaise des Sciences (PAN). Ce GDRI est intitulé « Catalyse pour l'environnement: Dépollution, énergie renouvelable et carburants propres ». Ce groupe est issu d'une coopération franco-polonaise, entre le CNRS (Université de Paris VI) et la PAN. Le travail présenté, a été réalisé en partenariat avec l'Université de Teramo (Italie, Pr S. Rapagnà), l'Université de Gliwice (Pologne, Dr A. Krzton) et celle de Strasbourg (Pr A. Kiennemann).

En préambule, il faut rappeler que la production d'énergie à base de matière première d'origine fossile (charbon, pétrole et à un degré moindre le gaz naturel) conduit l'homme à dégrader l'environnement, notamment par les rejets massifs de polluants et de gaz à effet de serre, et ce à l'échelle mondiale. Satisfaire les besoins énergétiques tout en préservant l'environnement et les ressources naturelles passera par l'exploitation d'énergies renouvelables et plus particulièrement en faisant appel à une contribution importante de la biomasse.

Ainsi, en raison de l'importance et de la disponibilité de son gisement, la filière biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles. Elle présente une grande souplesse par rapport aux autres sources d'énergie renouvelables, étant moins dépendante des conditions climatiques et géologiques du milieu et ayant par ailleurs, une disponibilité universelle qui ne pose pas de problème géopolitique. Les ressources en biomasse sont très diversifiées pour produire de l'électricité, de la chaleur et des carburants : elles proviennent de sous-produits de l'industrie du bois ou de l'agriculture. Toutefois, une utilisation trop intensive de la biomasse peut poser des problèmes au niveau d'une gestion intelligente des forêts (rotations lentes des ressources en bois) et par ailleurs, de créer une pénurie mondiale en réserves alimentaires aux profits de carburants verts, cette pénurie touchant surtout les pays en voie de développement.

Dans ce contexte, une ressource biomasse à usage énergétique apparaît comme une solution alternative pertinente, si elle représente une matière première renouvelable d'origine végétale, mais qu'elle ne soit pas destinée à l'alimentation, mais exclusivement aux applications industrielles et à la production d'énergie. Dans cette perspective, le *Miscanthus X giganteus* (MXG) satisfait complètement à ces critères. Il présente de multiples avantages, ainsi que de nombreuses possibilités d'applications industrielles.

Parmi les filières de conversion énergétique de la biomasse, la gazéification s'identifie comme un excellent procédé pour l'obtention d'un gaz combustible composé majoritairement d'hydrogène et de monoxyde de carbone. L'objectif est d'obtenir un mélange le plus propre possible de ces deux gaz et dans des rapports stœchiométriques optimisés en fonction de son utilisation ultérieure (production d'énergie ou synthèse de produits de base par Fischer-Tropsch). Toutefois, la valorisation de ce gaz de synthèse dans de bonnes conditions pose encore le problème d'une pollution importante due à la présence d'une quantité non négligeable de différents composés organiques plus ou moins volatils comme les goudrons.

L'élimination de ces goudrons peut se faire directement dans le réacteur ou après la gazéification dans un deuxième réacteur. Le vaporeformage est la technique la plus couramment employée. La purification de ces gaz permet l'élimination des goudrons en les convertissant en $\text{CO} + \text{H}_2$.

Ainsi, nous allons aborder dans ce mémoire les points suivants :

Dans le chapitre 1, après un bref exposé sur le contexte énergétique actuel, et plus particulièrement sur les alternatives liées aux énergies renouvelables, nous insisterons de manière plus approfondie sur les possibilités offertes par la biomasse, dont on rappellera la structure et la composition. Par la suite, nous présenterons le *Miscanthus X giganteus* (MXG), en tant que candidat potentiel pour les énergies renouvelables. Ainsi, les nombreux atouts de cette plante seront mis en avant, en terme de culture, d'adaptation aux sols, de faible exigence vis-à-vis des fertilisants, et de rendements de production. De plus, après une analyse élémentaire et minéralogique de la composition du MXG, toutes les possibilités de valorisation de cette plante seront envisagées.

Le chapitre 2 est consacré à un état de l'art sur la gazéification de la biomasse. Après un rappel sur les différentes voies de conversion thermochimique de la biomasse, une étude complète de la gazéification est consacrée à la description des différentes techniques employées, en comparant leurs avantages et leurs inconvénients. Une partie importante de ce chapitre sera destinée aux problèmes liés à la formation des goudrons durant les différentes étapes de la gazéification. Sur la base des nombreux travaux publiés sur le sujet, nous décrirons la nature de ces goudrons, ainsi que les processus de formation et de maturation de ces composés. Leur élimination passant par des procédés de vaporeformage, nous aborderons également une description de cette technique.

En dernier lieu, la gazéification ne pouvant être menée de manière efficace en terme de rendement en gaz et de réduction des goudrons sans l'apport d'un catalyseur, nous ferons le point sur la nature et le rôle des catalyseurs utilisés traditionnellement en gazéification.

Le chapitre 3 décrit la gazéification du MXG. Dans un premier temps, les conditions expérimentales de gazéification seront décrites, nous détaillerons le dispositif expérimental en lit fluidisé, ainsi que les différentes méthodes utilisées pour l'analyse des gaz. Deux campagnes d'expériences ont été réalisées à Teramo. La première campagne a permis de mieux cerner les conditions opératoires (températures, granulométrie, catalyseurs) qui ont été ainsi optimisées lors de la deuxième campagne.

Dans un deuxième temps, nous traiterons les résultats par des bilans de matières des fractions obtenus, l'étude de l'évolution des gaz, la consommation de l'eau. Nous terminerons en comparant les résultats obtenus avec des données de la littérature qui concernent l'étude d'autres types de biomasse.

Enfin dans un troisième temps, nous discuterons de la caractérisation des catalyseurs par différentes techniques physico-chimiques, où nous serons en mesure d'expliquer les différents résultats obtenus en gazéification.

Le chapitre 4 concerne l'étude des goudrons. Nous présenterons deux méthodes de récupération des goudrons où nous aborderons les différents avantages et inconvénients de ces techniques. Ensuite, nous discuterons des analyses par IRTF et GC/MS de ces goudrons. Nous présenterons différents composés importants ainsi que leurs évolutions en fonction de la température choisie et du catalyseur utilisé.

Le chapitre 5 concerne le vaporeformage d'un composé modèle. Tout d'abord, nous présenterons la réaction principale lors de ce vaporeformage, ainsi que les différentes réactions secondaires pouvant avoir lieu. Par la suite, nous décrirons le dispositif étudié avec les conditions de température, les catalyseurs utilisés et le protocole expérimental. Nous détaillerons également les différents calculs de rendement et de conversion. Dans un deuxième temps, nous exposerons les résultats et nous verrons comment améliorer l'effet du catalyseur par un prétraitement à l'eau. Il en découlera l'identification des réactions principales et notamment de la réaction du gaz à l'eau (WGS) qui sera étudiée séparément. Suite à ces expériences nous mettrons en place un schéma réactionnel. Enfin, en dernier lieu,

nous caractériserons les catalyseurs après réactions par différentes techniques physico-chimiques.

Chapitre I

Production d'énergie issue
de la biomasse

1.1 Introduction

Le réchauffement climatique, dû en grande partie aux activités humaines, est désormais reconnu comme une menace planétaire. De son côté, la pollution touche le sol ainsi que l'eau, les déchets toxiques se répandent, les forêts diminuent, la faune s'appauvrit et de nombreuses espèces de mammifères et d'oiseaux sont considérées comme menacées d'extinction.

Par conséquent, toute la société est concernée et chacun a un rôle citoyen à jouer afin de permettre aux générations suivantes de vivre dans un environnement tolérable. La progression vers un développement durable ne peut réussir que si tout le monde se sent responsable des progrès à accomplir, et y participe.

1.2 Contexte énergétique

1.2.1 Situation économique

Sans énergie, il n'y a pas de vie. C'est également un poste important du budget des ménages et de nombreuses entreprises. Ce secteur important de notre société représente 3% de notre PIB. Indirectement, son impact est considérable, dans les services et dans l'industrie.

Notre siècle est marqué principalement par la diminution du pétrole et par l'augmentation des gaz à effet de serre. La plupart des matières premières se caractérisent par leur raréfaction et de ce fait, par une croissance des prix. Au 1^{er} janvier 2008, la population de la France métropolitaine s'est élevée à 61,88 millions d'habitants, soit en progression de 0,5% sur un an. Il s'ensuit un besoin supplémentaire d'énergie (consommation des ménages, chauffage, transport...) [1].

1.2.2 Situation énergétique

Depuis quelques décennies, l'économie mondiale connaît régulièrement un choc du prix du pétrole brut, qui ne cesse d'augmenter, et avec lui, le gaz et le charbon, du fait d'une hausse soutenue de la demande mondiale et en particulier dans les pays émergents.

La production nationale d'énergie primaire (Tableau I), qui avait atteint un record historique en 2006, a baissé depuis de 1,7%, pour revenir à 136,3Mtep, à cause surtout d'une sensible baisse du nucléaire (-2,3%) qui n'est pas compensée par les énergies renouvelables (+6,3% pour l'hydraulique et l'éolien, +3,2% pour les autres formes) [1].

Tableau I: Production nationale d'énergie primaire

en Mtep	1973	1980	1990	2000	2005	2006	2007
Charbon	17,3	13,1	7,7	2,3	0,3	0,2	0,2
Pétrole	2,2	2,4	3,5	1,7	1,3	1,3	1,1
Gaz naturel	6,3	6,3	2,5	1,5	0,9	1,1	0,9
Electricité primaire							
- Nucléaire	3,8	16,0	81,7	108,2	117,7	117,3	114,6
- Hydraulique, éolien, photovoltaïque	4,1	6,1	5,0	6,2	5,0	5,5	5,9
ENRt et déchets	9,8	8,7	11,4	12,5	13,3	13,3	13,7
Total production primaire	43,5	52,5	111,8	132,5	138,4	136,6	136,3
Taux d'indépendance énergétique	23,9%	27,4%	49,7%	50,1%	50,1%	50,6%	50,4%

Selon une estimation faite en 2003, les réserves mondiales correspondraient à environ 50 ans pour le pétrole, 65 ans pour le gaz et 260 ans pour le charbon.

1.2.3 Situation environnementale

L'effet de serre est un phénomène naturel indispensable à la vie. C'est grâce à lui que notre atmosphère se maintient à une température de +15°C en moyenne [2]. Cependant, l'augmentation continue de la concentration des gaz à effet de serre conduit à un réchauffement climatique de la planète. Selon les experts, la température moyenne pourrait augmenter de 1,5°C à 6°C d'ici la fin du siècle. Les gaz à effet de serre sont multiples : gaz carbonique (CO₂), méthane (CH₄), protoxyde d'azote (N₂O), hexafluorure de soufre (SF₆), gaz fluorés (HFC) et hydrocarbures perfluorés (PFC).

Après une prise de conscience au sommet de Rio en 1992, où 179 États se sont engagés à réaliser des inventaires nationaux des émissions des gaz à effet de serre, le protocole de Kyoto a engagé en 1997 les pays industrialisés à réduire leurs émissions en 2010 de 5,2% en moyenne par rapport au niveau de 1990. La France et l'Union européenne ont ratifié le protocole de Kyoto en 2002 [1-2].

Sur le plan technologique, des recherches intensives sont menées actuellement pour réduire le taux de CO₂ émis et portent sur deux volets: le premier, en amont, vise la diminution des besoins en énergie, le deuxième en aval, lors de la production du CO₂, avec de nombreux travaux consacrés à sa capture, son transport et son stockage.

1.3 Les énergies renouvelables

Les énergies renouvelables occupent une place non négligeable dans les besoins énergétiques mondiaux et représentent 18,4% de la production mondiale d'électricité en 2001, notamment, grâce à l'exploitation du potentiel hydraulique. Les filières les plus dynamiques correspondent à l'éolien et au solaire photovoltaïque avec des taux de croissance respectivement de 28,56% et de 19,76%/an en 2001 ainsi que la géothermie.

La France dispose de nombreux atouts en matière d'énergies renouvelables: des ressources hydroélectriques importantes, une des premières forêts d'Europe, un très bon gisement éolien, de vastes zones dans les départements d'Outre-mer, où certaines énergies renouvelables sont moins chères à produire que l'électricité, et une compétence reconnue en matière d'énergie solaire photovoltaïque ou thermique. De ce fait, la France est l'un des premiers producteurs européen d'énergies renouvelables, avec plus de 15% du total de la production européenne, essentiellement grâce à l'hydraulique et au bois [1].

Toutes les ressources renouvelables telles que le vent, le soleil, les fleuves et la biomasse ont leurs atouts et leurs limites. Cependant, l'exploitation intensive des ressources renouvelables peut avoir des effets nuisibles et parfois irréversibles.

L'exploitation de ces ressources, locales et diffuses, pose aussi des problèmes globaux liés au stockage de l'électricité, et d'autres plus spécifiques à chaque ressource:

- L'hydraulique : la mise en eau, les alluvions, la menace de destruction d'écosystèmes, le débit...
- Le solaire thermique ou électrique : l'intermittence de l'ensoleillement ...
- L'éolien : l'intermittence du vent ou la menace de tempêtes, la corrosion en milieu marin, l'emprise au sol, le respect des routes migratrices d'oiseaux et d'espèces marines, la pollution sonore...
- La géothermie : la corrosion, de fortes contraintes d'entretien et le coût des forages.
- La biomasse : l'humidité, la qualité de la matière première et la nécessité d'utiliser des surfaces importantes pour la plantation.

La biomasse constitue actuellement la première source d'énergies renouvelables produite en France, devant l'énergie hydraulique, éolienne et géothermique. Elle concerne essentiellement l'utilisation du bois et du colza.

1.4 Origine de la biomasse

Le terme "biomasse" désigne au sens large l'ensemble de la matière vivante. Depuis le premier choc pétrolier, ce concept s'applique essentiellement aux produits organiques végétaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques.

On distingue deux types de biomasse, la « biomasse sèche » (divers déchets de bois et résidus agricoles également appelé bois-énergie), et la « biomasse humide » (déchets d'origine agricole, agroalimentaire ou urbaine). Il existe différentes ressources en biomasse :

- Le bois et les sous-produits du bois utilisés en tant qu'énergie, englobent une multitude de matières ligneuses issues de la sylviculture et de procédés industriels de transformation (copeaux, sciures générées par les industries du bois, liqueurs noires générées par les industries papetières).
- Les déchets ménagers et assimilés (déchets du secteur tertiaire) qui sont incinérés dans des installations spécifiques dénommées "unités d'incinération des ordures ménagères" (UIOM). Seuls 50% de ces déchets sont à ce jour considérés comme renouvelables. Ne sont pas pris en compte les déchets industriels tels que les pneus, les solvants, les farines animales, le plus souvent utilisés comme combustibles par les cimentiers.
- Les biocarburants comprenant la filière ester (les huiles végétales issues du colza ou du tournesol) utilisée dans des raffineries en mélange avec du gazole ou du fioul domestique, la filière éthanol (produit à partir de la betterave ou du blé dans des unités spécialisées de sucreries et de distilleries), ce dernier produit était jusqu'en 2004 entièrement transformé par adjonction d'isobutène en ETBE pour être incorporé comme additif à l'essence. Depuis 2005 l'éthanol pur peut aussi être directement incorporé aux essences.
- Les résidus de récolte regroupent des déchets agricoles tels que la paille et autres résidus agricoles brûlés dans des chaudières et les résidus agro-alimentaires déclarés par les industriels, dont les principaux sont les marcs de pommes ou de raisins, les pulpes et pépins de raisins, les noyaux de pruneaux et les marcs de café. A ceux-ci s'ajoute la bagasse, qui désigne le résidu de la canne à sucre lorsque les sucreries en ont extrait le jus.

La biomasse propose de multiples avantages de plus en plus populaires. Disponible à grande échelle, elle permet de réduire la quantité de déchets grâce à la combustion de matières inutilisables tels que l'écorce, les déchets de construction et les émondes, tout en produisant de l'énergie utile. Il faut rappeler que l'utilisation de l'énergie « biomasse » n'augmente pas les émissions de CO₂, grâce aux cycles de repousse des plantes et des arbres. L'utilisation de biomasse peut également réduire les émissions de méthane qui provient de la décomposition naturelle de la matière organique. La biomasse peut être également convertie en différentes formes d'énergie telles que le biocarburant, le méthane et être convertie en gaz combustible.

1.5 Composition de la biomasse

Au niveau des éléments, la biomasse est constituée de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O), d'azote (N) et de matières minérales. Cette composition varie légèrement suivant le type de biomasse mais reste sensiblement identique (C 50%, O 40%, H 6% et N 0,4-1,2%). La matière minérale, quant à elle, reste globalement inférieure à 4%, mais sa composition varie considérablement d'une biomasse à l'autre : Ca, Na, K, Si.

La phase organique de la biomasse est composée principalement de cellulose (40-50%), d'hémicellulose (20-30%) et de lignine (20-30%), c'est ce qu'on nomme une biomasse ligno-cellulosique. La distribution des constituants varie selon l'âge de la plante : ainsi une plante jeune est relativement riche en cellulose par comparaison à une plante plus âgée plutôt enrichie en lignine. Au niveau de la structure (Figure 1), La lignine joue le rôle de matrice, la cellulose sert de fibre de renfort et l'hémicellulose est un agent interfacial.

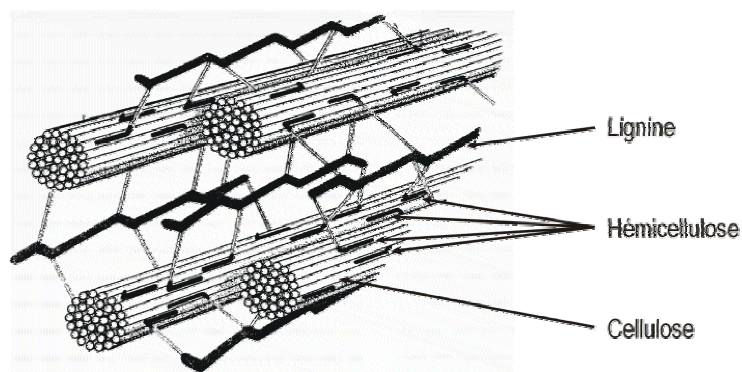


Figure 1: Structure de la biomasse

1.5.1 La cellulose

La cellulose de formule générale $(C_6H_{10}O_5)_n$, composé majeur du bois, est un polysaccharide qui représente 50 % du carbone végétal. Elle est constituée d'unités D-Glucoses assemblées par des liaisons glycosidiques en β 1-4 constituant la cellobiose (Figure 2). En outre, elle est formée d'une longue chaîne dont le degré de polymérisation peut atteindre 3000 et confère le caractère fibreux à la biomasse.

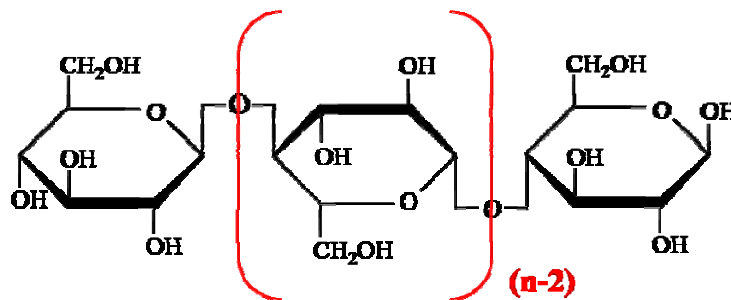


Figure 2: Structure de la cellulose

Les unités structurales de glucose constitutives de la cellulose forment des agrégats cristallins stabilisés par des liaisons hydrogènes et appelés microfibrilles, résistant aux agents chimiques contrairement aux zones amorphes plus vulnérables.

La cellulose pure n'existe pas, certains sucres tels que le xylose, le mannose ou le galactose peuvent réticuler les chaînes de la cellulose [3].

1.5.2 L'hémicellulose

C'est des hétéropolysaccharides de structure plus complexe que la cellulose, contenant des monosaccharides de types variés (5 à 6 atomes de carbone) [4]. Les polymères sont formés de différents types de monomères (xylose, mannose, galactose, rhamnose et arabinose), présentés dans la Figure 3 [5].

Les hémicelluloses présentent des chaînes plus courtes que la cellulose, avec un degré de polymérisation inférieur à 200, souvent ramifiées et substituées, ce qui les distingue de la cellulose. Du fait de leur diversité, il est quasiment impossible de leur donner une structure complète, ainsi que la teneur exacte en oses constitutifs et les différentes liaisons possibles entre ces sucres.

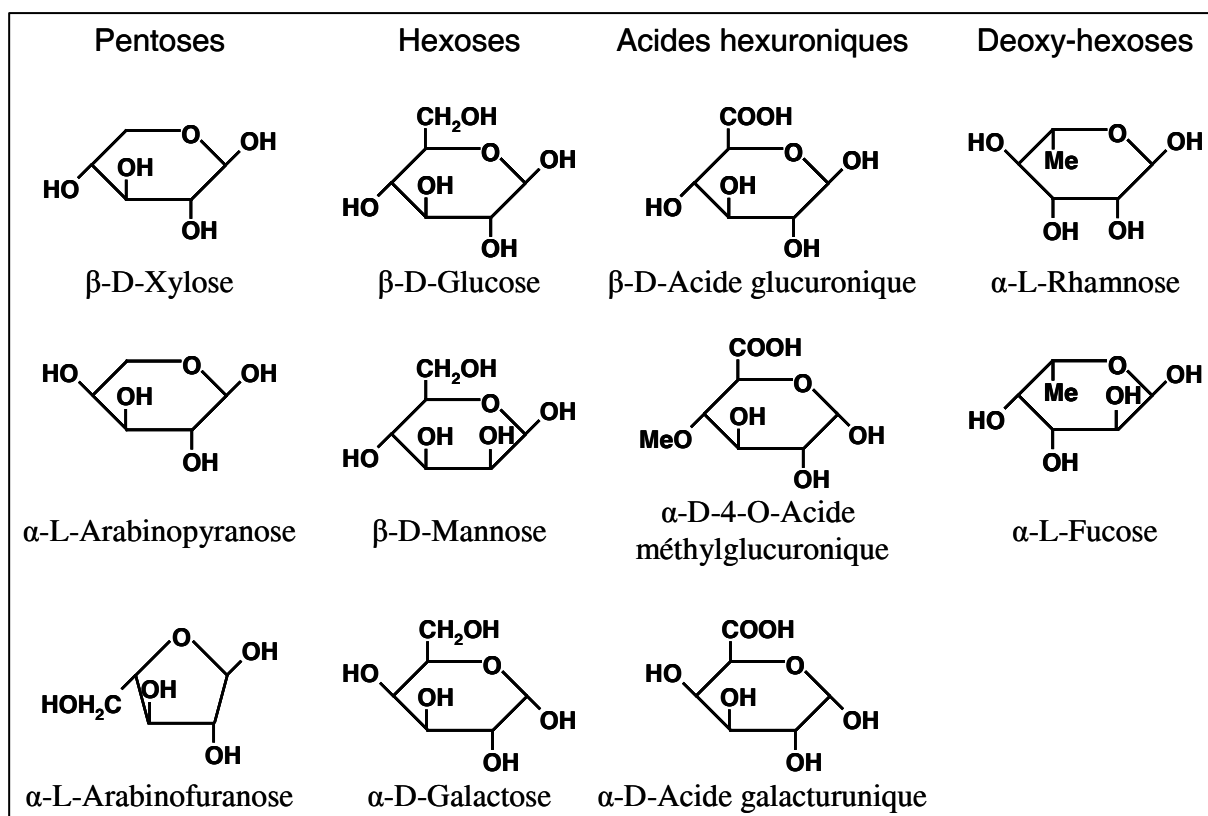


Figure 3: Formules des sucres composants les hémicelluloses

De plus, les hémicelluloses sont très hydrophiles et s'intègrent dans le réseau amorphe des lignines. Ils sont aisément miscibles ou hydrolysés dans de nombreux réactifs aqueux acides. Cependant, les différents composés présents dans les hémicelluloses n'ont pas la même réactivité chimique.

La pyrolyse de l'hémicellulose entraîne une dépolymérisation en composés hydrosolubles suivie de leur décomposition en composés volatils

Les hémicelluloses sont essentiellement utilisées pour la production de sucres. En effet, en milieu acide, l'hydrolyse de la plupart des hémicelluloses conduit aux monomères constitutifs (Figure 3). La fermentation alcoolique ou enzymatique des sucres ainsi formés, les transforme en alcools (éthanol, butanol) et en acides organiques (butyrique, acétique, lactique ...).

1.5.3 Les lignines

La lignine est, après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante à la surface de la terre. La lignine originelle ou "protolignine" est la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales [6].

Il s'agit d'un polymère réticulé amorphe polyphénolique à haut poids moléculaire. Il est formé par la polymérisation radicalaire déshydrogénante de 3 alcools précurseurs : alcools de p-coumaryl, de sinapyl et de coniferyl qui diffèrent par le nombre de substituants méthoxys sur le cycle aromatique (Figure 4).

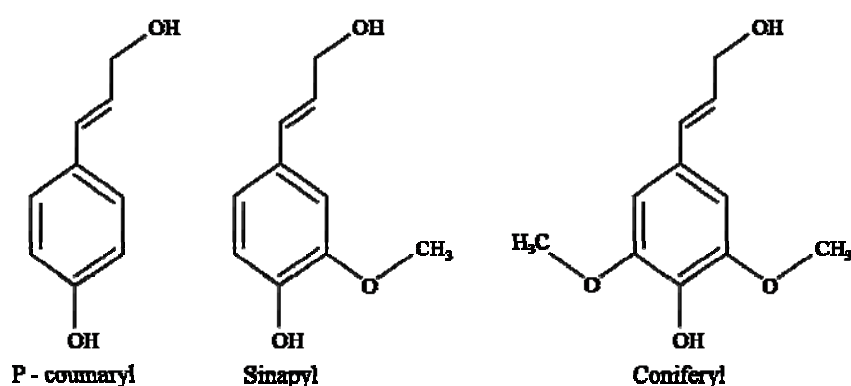


Figure 4: Structure de la lignine

A l'inverse de la cellulose, la lignine ne comporte pas de motifs répétitifs et possède une grande diversité de liaisons entre les monomères, correspondant à une structure tridimensionnelle extrêmement complexe. Ainsi, cette structure complexe, comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers, explique la grande réactivité de la lignine (Figure 5). Cependant, leur accessibilité est limitée par la conformation tridimensionnelle du réseau moléculaire mais aussi par la distribution inhomogène de ce polymère parmi les autres constituants de la paroi cellulaire de la matière végétale [7].

La lignine est le composant le plus stable thermiquement et sa pyrolyse ne débute qu'à haute température (600°C). Elle met en jeu des réactions de polymérisation, de cyclisation, de condensation et de craquage avec déshydrogénation.

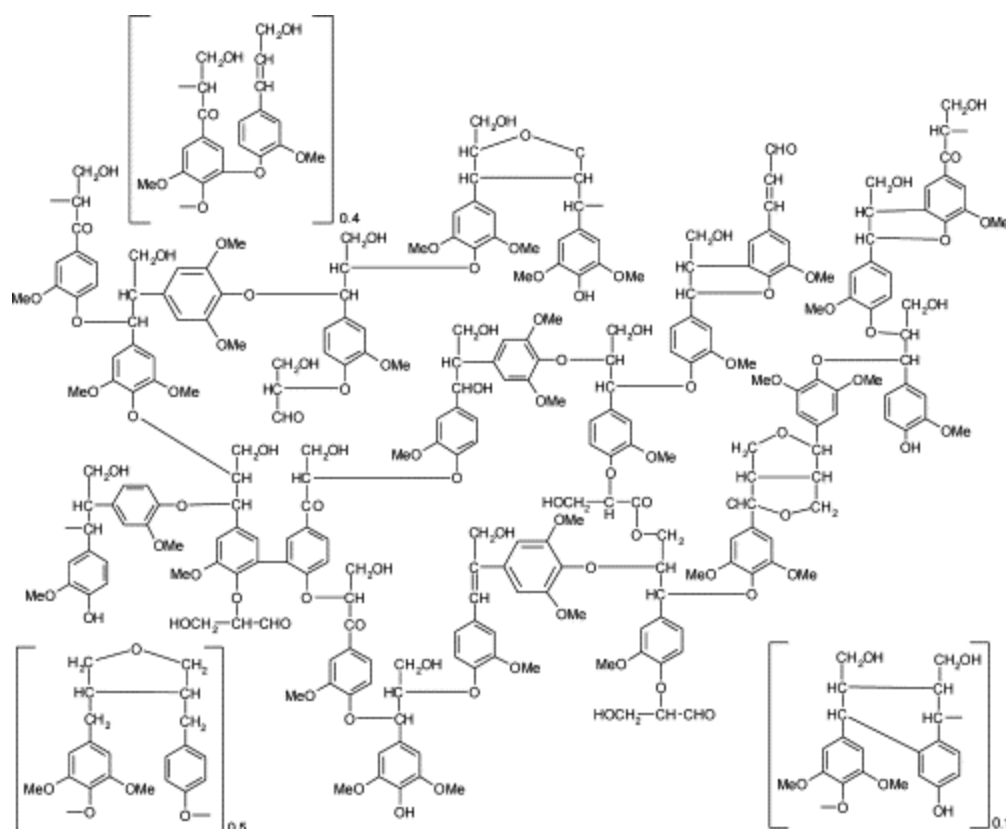


Figure 5: Modèle de la structure chimique de la lignine du bois de hêtre

1.6 Valorisation de la biomasse

L'étude des différentes voies de valorisations de la biomasse, très variées, a fait l'objet de nombreux travaux et peut être résumée par la Figure 6.

La biomasse, qui constitue la plus abondante et la plus polyvalente des sources primaires d'énergie renouvelable, assure actuellement environ 12% des besoins en énergie primaire de la planète et 4% de ceux de l'Union Européenne [8].

L'utilisation de biomasse comme source d'énergie participe au cycle naturel du carbone, la quantité de dioxyde de carbone (CO_2) rejetée dans l'atmosphère lors de la combustion correspondant sensiblement à celle absorbée par la biomasse par photosynthèse. Les filières ne nécessitant pas une importante consommation d'énergie pour cultiver et transformer la biomasse brute, présentent ainsi un bilan CO_2 favorable [8].

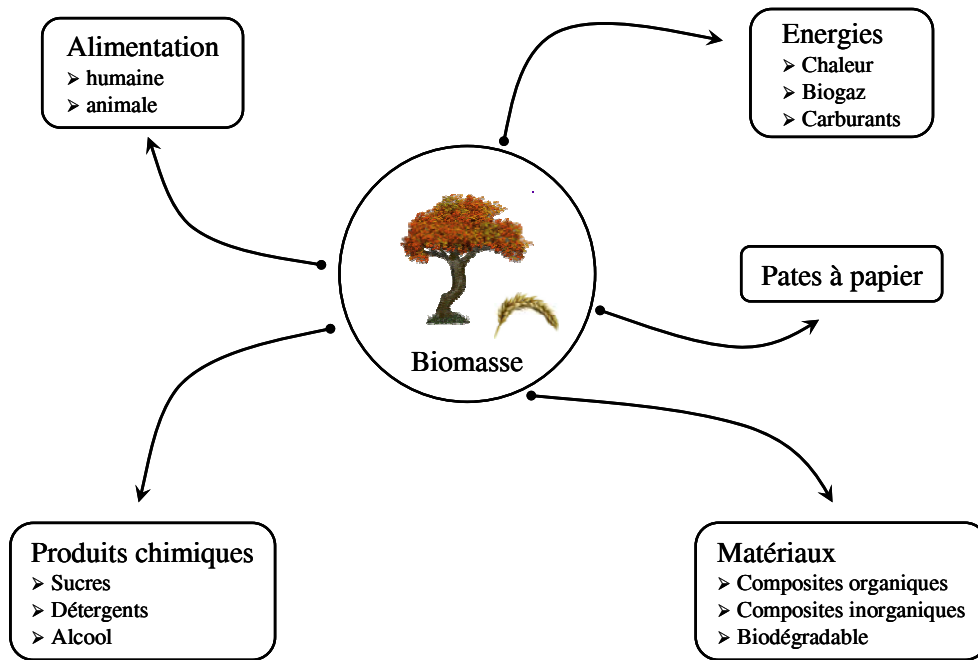


Figure 6: Les principales voies de valorisation de la biomasse

A ses débuts, la valorisation de la biomasse a surtout commencé par la production du biocarburant à partir des produits alimentaires tels que le blé, le maïs, la betterave, la canne à sucre, le tournesol... De ce fait, on s'interroge sur l'avenir de cette filière par rapport aux besoins alimentaires à satisfaire simultanément. Le bois quant à lui est essentiellement utilisé pour le chauffage et la production d'électricité. Mais la croissance des arbres est lente (>20 ans, rotation lente) ce qui entraîne une diminution du potentiel forestier.

Par conséquent, il apparaît utile d'utiliser une nouvelle source de biomasse à des fins énergétiques, présentant un haut rendement et un bon pouvoir calorifique.

1.7 Le *Miscanthus X giganteus*

Le *Miscanthus X giganteus* (MXG) est de la famille des graminacées. C'est un hybride triploïde stérile issu du *Miscanthus sacchariflorus* diploïde et du *Miscanthus sinensis* tétraploïde [9]. Le MXG est une plante pérenne qui peut vivre une vingtaine d'années. Pour la production sur sols pollués, les plantes nécessitent peu de suivi, elles sont résistantes à la pollution organique (hydrocarbures, pesticides, solvants chlorés) ou minérale (métaux lourds, Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Se, Zn, As, ...) et présentent une forte productivité.

1.7.1 Histoire du miscanthus

Le *Miscanthus X giganteus* est une herbe vivace à rhizome (Figure 7), appelée également herbe à éléphants, d'origines tropicale et subtropicale, mais différentes espèces se retrouvent essentiellement en Asie de l'Est [11-12]. Le miscanthus a une remarquable capacité d'adaptation à différents environnements ce qui fait de cette nouvelle culture une plante appropriée pour les conditions climatiques de l'Europe et de l'Amérique du Nord [13].



Figure 7: *Miscanthus X giganteus*

Le miscanthus a été d'abord cultivé en Europe dans les années 1930 (Danemark), quand il a été importé du Japon [14]. Un certain nombre de variétés ornementales du miscanthus sont connues sous divers noms. Le *Miscanthus X giganteus* est exporté au Danemark par Aksel Olsen en 1935. Il a observé l'exceptionnelle croissance du MXG. Des essais ont été menés dans le nord de l'Europe depuis 1983 dans des champs de MXG, et ont montré des rendements élevés ($> 20\text{t.ha}^{-1}.\text{an}^{-1}$ de matière sèche) [13]. Différents programmes ont vu le jour en 1989 en Europe (Danemark, Allemagne, Irlande et Royaume-Uni) puis son intérêt s'est étendu en 1993 dans d'autres pays comme la Grèce, l'Italie, l'Autriche, l'Espagne, les Pays-Bas et la Suisse. Ainsi, les nombreuses expériences ont démontré les potentiels du miscanthus, essentiellement son rendement et son faible besoin d'intrants et qu'il peut être utilisé comme combustible ou source de cellulose. Ces essais ont aussi montré des inconvénients, tels que les coûts d'installation et sa faible résistance aux premiers hivers.

1.7.2 Description du Miscanthus X giganteus

Le MXG est une graminée atteignant 3 à 4m de hauteur pour une surface d'environ 1m² par rhizome. Comme elle est pérenne, il est inutile de la replanter chaque année. Les feuilles sont raides et larges de 10 à 15mm et longues de 50 à 80cm. Les épis sont nombreux, étroits groupés en inflorescence ombelliforme [15-16].

1.7.3 Condition de culture

En temps qu'hybride stérile, le MXG doit être propagé manuellement. Les plantes issues du rhizome peuvent être mécaniquement divisées, puis chaque plantule est utilisée pour une nouvelle plantation [11]. Ces méthodes de division mécanique des rhizomes dans les champs (ce qu'on appelle macro-propagation) ont été mises au point au Danemark.

Les racines et les rhizomes ne doivent pas se dessécher et par conséquent, le stockage doit être aussi court que possible et les rhizomes replantés juste après la récolte [13].

Pour la plantation, il est recommandé de procéder à un désherbage pour éliminer la concurrence des mauvaises herbes, puis de planter à 20-30cm de profondeur [17]. La germination s'effectue quand la température du sol atteint une température de 10 à 12°C, tandis que la croissance se contente de 5 à 10°C. Par contre, il meurt à une température de sol inférieur à -3,5°C [13]. Par conséquent, il est planté au printemps et protégé l'hiver suivant par ses feuilles. La densité de plantation va de 1 à 4 plants au mètre carré. Une telle densité permet un rendement plus élevé [13].

1.7.3.1 Exigences en intrants

Des essais sur le terrain (Autriche, Allemagne et Grèce) n'ont apporté aucune réponse significative sur l'utilisation d'engrais azotés après la deuxième et troisième année. La quantité optimale d'azote pour soutenir le développement du rhizome est de 60kg.ha⁻¹ [18].

La faible demande en engrais est largement attribuable à la translocation des éléments nutritifs pour les rhizomes [19]. Il a été estimé que le transfert de la pousse aux rhizomes représente 21-46% de N, 36-50% de P, 14-30% de K et 27% de Mg [13]. Le MXG possède la capacité de transférer en fin de saison de végétation les éléments nutritifs dans son rhizome ce qui diminue la concentration en éléments de la partie aérienne de la plante [19]. Cela minimise

ainsi les problèmes de corrosion, d'encrassement et d'émissions lors de la combustion. Cela réduit également la quantité de fertilisants nécessaires l'année suivante. On a par exemple une quantité d'azote dans la partie aérienne au moment de la récolte équivalente à celle d'un maïs de 3 ans.

Au cours de l'année de plantation, le miscanthus est en concurrence avec les mauvaises herbes, le désherbage peut se faire mécaniquement ou chimiquement. Dans les essais de différents herbicides, il a été constaté que ceux qui conviennent pour une utilisation sur le maïs ou d'autres céréales peuvent être utilisés sur le MXG. Une fois que la culture est bien établie (après 2 ou 3 années), le désherbage n'est plus nécessaire car le tapis de feuilles formé le protège des mauvaises herbes [13].

1.7.3.2 Exigences en eau

Le miscanthus a besoin annuellement de 270 à 300 litres d'eau par kilogramme de matière sèche [20]. L'irrigation influence la concentration en minéraux et la concentration en sucres. Un stress hydrique (teneur < 9% d'humidité gravimétrique) augmente les concentrations en NPK de la plante et du rhizome tandis que la concentration en sucres diminue [21]. Ainsi le MXG présente une sénescence en cas de stress hydrique. L'irrigation peut donc influencer le taux de survie la première année. Cependant, il n'apprécie pas la présence d'eau stagnante ni un engorgement prolongé, de même qu'un sol en condition d'hypoxie, tel un sol tassé par exemple [13].

1.7.3.3 Qualité d'une plante à vocation de biomasse

Une plante destinée à produire de la biomasse doit posséder de nombreuses qualités. Il doit y avoir un minimum d'investissement (économie des combustibles fossiles) pour être viable du point de vue environnemental et commercial [22]. Les plantes dotées du caractère C4 (cf. paragraphe 1.7.4) convertissent plus efficacement les nutriments, l'eau et les radiations solaires (+40% par rapport aux plantes C3) que les autres plantes par un mécanisme de photorespiration amélioré. Le rhizome pérenne permet un cycle saisonnier des nutriments, qui migrent des parties souterraines aux parties aériennes de la plante et vice-versa, ce qui minimise la fertilisation. De plus, si la plante est récoltée après sénescence, et qu'il y a translocation des nutriments et de l'eau des parties aériennes aux parties souterraines, le

combustible résultant sera moins chargé en minéraux et créera moins d'émissions lors de sa combustion.

1.7.4 La photosynthèse en C4

Les végétaux sont autotrophes. C'est-à-dire qu'ils synthétisent leur matière organique à partir de substances minérales qu'ils puisent dans le sol (eau et sels minéraux) et dans l'air (CO₂).

L'énergie requise à cette synthèse, apportée par le soleil, est captée par les pigments assimilateurs (la chlorophylle) au cours de la réaction de photosynthèse (1-1) [23].



Le taux d'assimilation du carbone par les plantes, au moyen de la photosynthèse dépend du milieu, dont la lumière. Deux types de plantes peuvent être distingués selon leur réponse photosynthétique à la lumière; les plantes en C3 et en C4.

Tout d'abord, les plantes en C3 augmentent leur assimilation de carbone avec l'accroissement de l'irradiance puis atteignent un palier, la lumière est donc ici un facteur limitatif de la photosynthèse dans un premier temps, puis cesse de l'être. Toutefois, les plantes en C4 ne présentent pas ce palier pour l'assimilation de carbone [23].

Ensuite, la photosynthèse en C3 nécessite un acide phosphoglycérique qui comporte 3 atomes de carbone (d'où appellation C3). Pour les plantes de type C4, les premiers produits stables de la photosynthèse comprennent 4 atomes de carbone. Il s'agit d'aspartate ou de malate, selon les espèces. Cette différence entre les plantes C3 et C4 est d'origine anatomique, les plantes C4 isolent le CO₂ de l'atmosphère et une enzyme permet, au contraire des plantes C3, de fixer directement le CO₂.

1.7.5 Composition du miscanthus

1.7.5.1 Composition minéralogique moyenne

De nombreuses études se sont intéressées à la composition minéralogique du miscanthus [13,20,21,24,25]. Une moyenne des valeurs obtenues paraît cependant peu fiable compte tenu des différences possibles en terme de traitement, de parcours culturels, voire de géotypes. Le Tableau II présente les résultats de l'analyse minérale du miscanthus [25].

Tableau II: Teneur en minéraux de miscanthus en g.kg⁻¹ de matière sèche [25]

	Partie aérienne de la biomasse				Partie souterraine de la biomasse (avant sénescence)		
	Biomasse à la fin de la saison de végétation	Biomasse récoltée, février/mars	Pertes de pré récolte	Résidus de récolte	Biomasse complète	Rhizomes	Racines
C	476	484	465	483	448	454	429
N	7,2	4,4	12,8	5,2	11,6	11,3	12,5
P	1,1	0,7	1,3	1	1,7	1,8	1,6
K	14,8	8,2	14,7	13,2	12,5	13,2	10,7
Mg	0,8	0,4	1,6	0,3	0,6	0,5	1,1
C/N	66	110	36	93	39	40	34

1.7.5.2 Composition élémentaire organique moyenne

Le miscanthus est une plante lignocellulosique qui possède la même composition élémentaire (matière sèche) que les autres biomasses. Le Tableau III présente la composition du Miscanthus X giganteus que nous avons utilisé pour nos expériences tout au long de notre étude (Originaire d'une culture localisée à Trèves, (Annexe I). Ces analyses, combinées à des tests de combustion ont permis d'envisager pour le MXG des conditions favorables pour la gazéification [26].

Tableau III: Composition du Miscanthus X giganteus

Composition de la matière sèche (%)		Analyse élémentaire (%)		Composition des cendres (%)	
Cellulose	43	C	48,67	CO ₃	4,53
Hémicellulose	27	H	5,45	SO ₃	3,42
Lignine	24	O	42,5	Cl	3,39
Cendre	< 4	S	0,04	P ₂ O ₆	3
		N	0,45	SiO ₂	49,17
		Cl	0,23	Fe ₂ O ₃	0,2
		Cendre	2,76	Al ₂ O ₃	0,2
				CaO	4,57
				MgO	3,25
				Na ₂ O	0,21
				K ₂ O	23,74
				Autres	4,32

1.7.5.3 Composition des cendres

La présence de minéraux peut provoquer des complications dans le fonctionnement d'une centrale thermique par exemple, à travers la corrosion des tuyauteries par les COV et la formation d'agglomérats par les cendres. En outre, les émissions de gaz comme NO_x, SO_x, HCl, dues à la présence d'azote, de soufre et de chlore dans le miscanthus peuvent augmenter en fonction des éléments minéraux contenus dans la biomasse.

Les cendres contiennent de grandes quantités de potassium (K) et de calcium (Ca). C'est essentiellement ces éléments qui sont responsables du faible point de fusion de cendres du matériau [13]. La plupart des éléments K et Ca contenus dans les cendres peuvent être recyclés comme engrais. La présence de SiO₂ en grande quantité (50%) rend le miscanthus abrasif.

1.7.5.4 Pouvoir calorifique

Le pouvoir calorifique est défini comme la teneur en énergie (en joules) d'1kg brut de substance combustible à 25°C. Le pouvoir calorifique supérieur décrit la valeur mesurée lorsque la vapeur se condense. Le pouvoir calorifique inférieur décrit la valeur énergétique qui peut être obtenue à partir de la combustion. Le pouvoir calorifique de toutes les plantes lignocellulosiques est semblable lorsqu'elle est calculée sur la base de la biomasse sèche et sans les cendres; il est en moyenne de 18500kJ.kg⁻¹. Ainsi, le pouvoir calorifique moyen du miscanthus est de 16400kJ.kg⁻¹ soit environ 53% de celui de la houille (31000 kJ.kg⁻¹) [13].

Bien que différents types de biomasses soient constitués de composants similaires (lignine, cellulose, hémicellulose), ils ne diffèrent globalement que par leur contenu en eau et leurs concentrations en cendres.

Le Tableau IV permet de comparer les balances énergétiques entre différentes plantes énergogènes et montre que le miscanthus possède un des rapports les plus intéressants [27].

Tableau IV: Balances énergétiques de différentes plantes

Plante	Rendements					Balance énergétique	
	Matière fraîche	Matière sèche		Energie contenue	Energie en sortie (Output)	Ratio (Output/Input)	Gain (Output/Input)
		(t.ha ⁻¹)	(%)				
Fibre de sorghum	50 - 100	25 - 40	20 - 30	16,7 - 16,9	334 - 507	13 - 39	309 - 494
Tige de sorghum	50 - 100	25 - 35	15 - 25	16,7 - 16,9	250 - 422	10 - 32	225 - 409
Kénaf	70 - 100	25 - 35	10 - 20	15,5 - 16,3	155 - 326	6 - 25	130 - 313
Chanvre	25 - 35	40 - 45	17 - 25	16 - 18	128 - 270	5 - 20	103 - 257
Miscanthus	40 - 70	35 - 45	15 - 30	17,6 - 17,7	260 - 530	12 - 66	238 - 522
Canne de provence	45 - 110	35 - 40	15 - 35	16,5 - 17,4	240 - 600	11 - 75	118 - 592
Gigante de Romagna	25 - 35	40 - 45	10 - 15	15,5 - 16,8	155 - 252	7 - 31	133 - 244
Panic érigé	25 - 60	35 - 45	10 - 25	17,5	174 - 435	8 - 54	152 - 427

1.7.5.5 Humidité du MXG

Le miscanthus devrait être aussi sec que possible parce que l'humidité influe sur la chaîne de traitement de deux façons. Pour la sécurité du stockage sans risque d'auto inflammation, au moins de 23% d'eau est nécessaire, mais la présence d'eau diminue le pouvoir calorifique du carburant. Il augmente également le volume des gaz produits. Cela entraîne une diminution du rendement de combustion.

1.7.5.6 Tolérances du MXG

La tolérance (indifférence ou résistance à des composés ou à des polluants) ou la phytoaccumulation est le fruit de capacités physiologiques nouvelles au niveau de la cellule végétale tels que le rejet de molécules complexantes à l'extérieur de la zone d'absorption, la fixation dans la paroi cellulaire, le transport réduit à travers la membrane plasmique, l'activité enzymatique modifiée, la complexation dans le cytoplasme et la compartimentation dans les vacuoles.

La présence de métaux peut également avoir une autre conséquence indirecte sur les plantes. Certains polluants ont la capacité de s'associer avec les éléments nutritifs présents dans le sol. En présence de phosphore, le plomb (>1000ppm/Kg de MS de sol) est capable de précipiter

pour donner des phosphates de plomb, non assimilables par les végétaux. Il en résulte donc une carence en phosphore qui peut affecter leur développement.

A ce jour aucune maladie n'a porté atteinte au miscanthus et il peut servir de couverture et d'habitat pour les oiseaux et les mammifères (lièvres, sangliers, rat, buse, épervier ...).

Le *Miscanthus X giganteus* est une plante tolérante à de nombreux sols et à de nombreux pH ($5,5 < \text{pH} < 7,5$) [18].

1.7.6 Comportement environnemental

Comparées aux ressources fossiles, qui dégagent lors de la combustion le CO_2 qu'elles ont emmagasiné pendant leur croissance, il y a des millions d'années, les plantes énergogènes ont un bilan carbone nul sur leur période de révolution, si on minimise les opérations de récolte et de transformation.

Par unité de masse, les émissions de N_2O sont 320 plus dangereuses pour le réchauffement de la planète que le CO_2 . L'intérêt des plantes énergogènes est de réduire les émissions nettes de CO_2 par un bilan carbone proche de 0 mais, cependant, les cycles agricoles entraînent généralement un risque de production de NO_2 dans le sol. Cette production est issue du cycle de l'azote, avec la dénitrification (conversion de NO_3^- en N_2O puis en N_2) et la nitrification (conversion de NH_4^+ en NO_3^- et N_2O), cycle conditionné par l'azote inorganique présent dans le sol, la température et surtout l'activité biologique [28].

Cependant dans le cas du miscanthus, avec la faible fertilisation qui lui est nécessaire, ces émissions restent un problème mineur [28], parce que la fertilisation en azote des champs de miscanthus produit peu de lessivage de nitrates, car ils sont rapidement absorbés par le réseau rhizomique [19].

1.7.7 Valorisation du miscanthus

La principale valorisation du miscanthus est la production de chaleur par combustion de granulés (pellets) dans des chaudières. Il est séché après récolte et conditionné en granulés afin d'alimenter des chaudières.

De plus, hormis la valorisation thermique, le miscanthus a d'autres atouts.

➤ Dépollution

La phytoremédiation consiste à utiliser la capacité naturelle des plantes à contenir, dégrader ou éliminer les produits chimiques toxiques et les polluants du sol ou de l'eau. On s'en sert pour éliminer les métaux, les pesticides, les solvants, les explosifs, le pétrole brut et les contaminants qui risquent de s'échapper des sites de décharge, le MXG est très résistant aux métaux lourds, plomb, cadmium [29]. Le miscanthus peut être planté sur ces zones polluées. Dans le cas de pollution par des produits organiques, le miscanthus peut dégrader et métaboliser les polluants afin d'accroître sa croissance et son rendement. Par la suite, le miscanthus traité thermiquement permet la production d'énergie et parallèlement de récupérer des polluants comme les métaux dans les cendres.

➤ Composites

Les bios pots sont des pots à plantes biodégradables qui permettent une utilisation intéressante du miscanthus. Ils représentent un progrès sensible pour l'environnement par la réduction de l'utilisation des plastiques, d'origine fossile. En effet, ils sont entièrement fabriqués en canne de miscanthus et à partir de liants naturels. Le bio pot étant biodégradable, il n'est plus nécessaire de dépoter les végétaux avant de les planter.

➤ Bâtiments

Le miscanthus est un excellent isolant phonique et thermique. Il est transformé en plaques de contre-plaqué plus isolantes et plus légères que les plaques traditionnelles en bois. Il peut être mélangé à du mortier et du ciment, fournissant ainsi une bonne isolation à des constructions en béton.

➤ Litière

Le cœur spongieux de la tige lui confère un grand pouvoir absorbant (presque 3 fois son poids en eau); d'où des niveaux pathogènes pour les animaux notoirement plus bas que pour des paillages classiques. Utilisé comme litière pour volailles, bovins et porcs, il est apprécié aussi des chevaux et autres animaux de compagnie. Il a un taux de poussière relativement très bas par rapport aux autres paillages.

➤ Chaume

Le miscanthus résiste plus longtemps à la putréfaction que d'autres pailles, ce qui le rend particulièrement intéressant pour les couvertures des toits en chaume.

➤ Imprimerie

Il peut être aussi utilisé comme pâte à papier. Il augmente la résistance de papier recyclé basé sur du papier journal [30].

➤ Polymère

Afin d'étudier les potentialités du miscanthus, une vingtaine de producteurs de miscanthus anglais, associés dans la société BICAL (Biomass Industrial Crops Limited), se sont alliés à l'Université de Warwicks pour travailler notamment sur la production d'un plastique biodégradable à base de miscanthus, pouvant être utilisé dans l'industrie automobile.

➤ Béton léger

Une voie possible d'utilisation de miscanthus est le béton léger, utilisation qui paraît viable mais qui n'a pas encore fait l'objet de publications [31].

1.8 Conclusion

Nous sommes dans un contexte mondial d'augmentation des gaz à effet de serre, de réchauffement climatique, de déforestation, et également de diminution des réserves de pétrole ... Pour lutter contre la pollution et préserver l'environnement, le développement durable est incontournable. En 2007, le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC), affirme que la température globale de l'atmosphère augmente. Nous connaissons les années les plus chaudes depuis 12000 ans. Dans ce contexte, La biomasse est la solution la plus prometteuse, de par ses gisements nombreux et variés, mais reste actuellement peu développée. La biomasse pose toutefois différents problèmes tels que la période de renouvellement comme pour le bois (20 ans) ou des besoins alimentaires à satisfaire de manière prioritaire par l'utilisation de produits issus de l'agriculture.

Parmi les cultures énergétiques renouvelables comme une solution alternative, le *Miscanthus X giganteus* s'impose comme un candidat crédible, de par ses multiples avantages (rendement, cycle CO₂ respecté, multiples voies de valorisations). Actuellement, il est essentiellement valorisé en combustion et peu d'études lui sont consacrées dans d'autres voies. Notre contribution se situe dans le domaine de la valorisation thermochimique de la biomasse par gazéification.

Ainsi, le chapitre suivant sera consacré à la gazéification de la biomasse.

Chapitre II

Conversion thermochimique de la
biomasse : Etat de l'art

2.1 Introduction

L'avantage de l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie est qu'elle participe au cycle naturel du carbone. L'utilisation de la biomasse à des fins énergétiques ne peut se faire que si les besoins, les ressources et les moyens technologiques sont bien identifiés. Les différents domaines tels que le transport, l'industrie et l'habitat qui utilisent de l'énergie nécessitent de l'électricité, de la chaleur, du carburant et de l'hydrogène [32,33].

2.2 Les différentes voies de conversion

La conversion énergétique de la biomasse repose essentiellement sur deux familles de procédés de conversion (Figure 8) : la voie biochimique et la voie thermochimique [34].

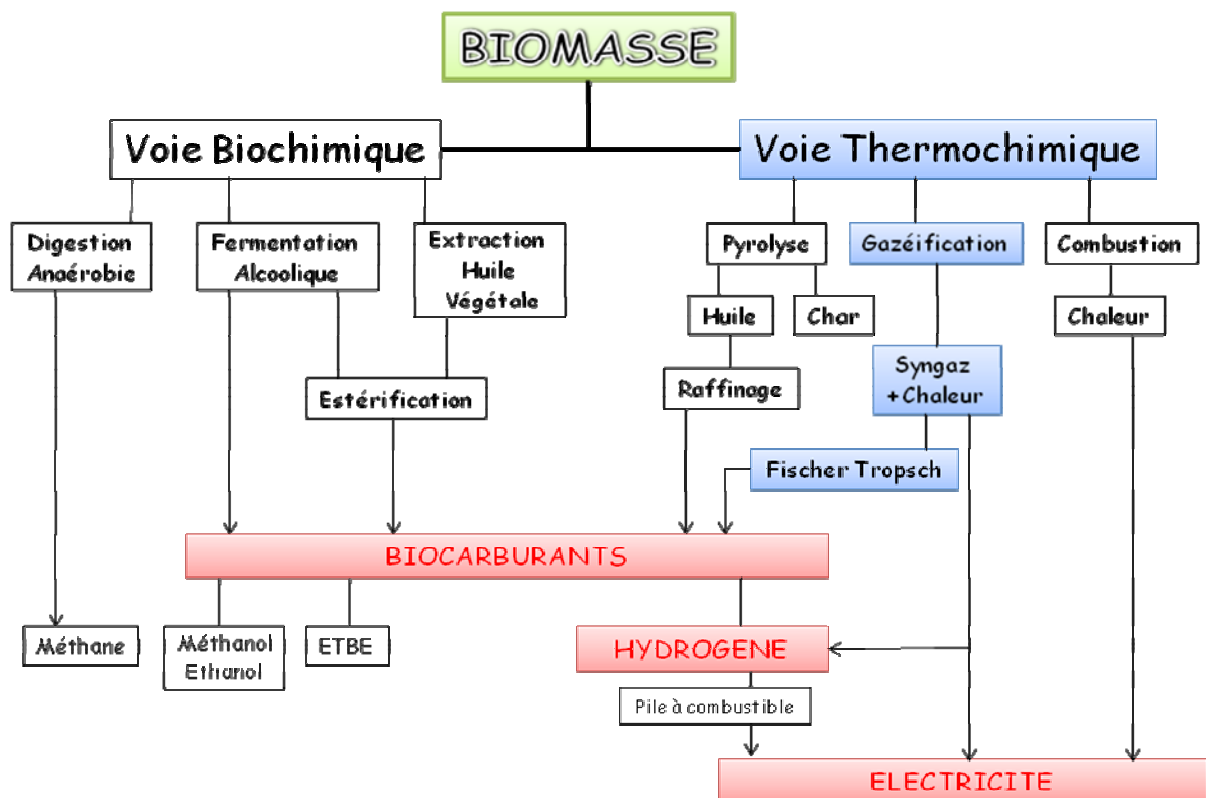


Figure 8: Procédés de conversion de la biomasse [34]

➤ Conversion biologique

La conversion biologique a recours à une action microbienne et enzymatique pour dégrader la biomasse. Ainsi, la digestion anaérobie, ou encore méthanisation, est la transformation de la biomasse en biogaz (CH_4 et CO_2) par un consortium microbien complexe se développant dans les déchets organiques. Ces bactéries réagissent selon quatre étapes : l'hydrolyse des macromolécules, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Une tonne de biomasse produit typiquement un équivalent énergétique de 4,2GJ, soit 0,2tep de gaz combustible contenant majoritairement du méthane, mais aussi du CO_2 . Le résidu, appelé digestat, est valorisé en agriculture en tant que compost.

De son côté, la fermentation alcoolique des hydrates de carbone (sucres, amidon) par des levures contenues dans la biomasse produit du bio-alcool (utilisé pur ou en mélange dans les essences) et du CO_2 [35].

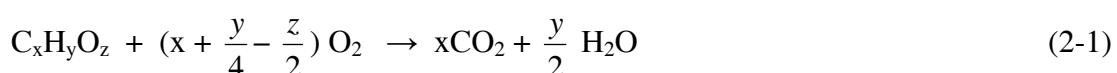
➤ Conversion thermochimique

La conversion thermique regroupe plusieurs procédés basés sur le craquage des biomolécules sous l'effet de la chaleur. Selon les conditions opératoires de température, pression, concentrations en agents oxydants et humidité, la matière organique dégradée par la chaleur produit différents composés solides, liquides ou gazeux [35].

2.3 Procédés thermochimiques

2.3.1 La combustion

La combustion est une réaction chimique exothermique d'oxydoréduction. L'agent oxydant est le dioxygène (O_2), on l'utilise plus généralement dans l'air. La combustion peut être lente ou rapide, complète ou non pour former de l'eau et du dioxyde de carbone suivant la réaction (2-1).



2.3.2 La pyrolyse

La pyrolyse est une décomposition thermique sous atmosphère inerte (absence d'O₂). Les produits issus de la pyrolyse sont diversifiés et séparés en trois phases.

- ✓ Phase gaz : CO, CO₂, CH₄, H₂ ainsi que des hydrocarbures volatils
- ✓ Phase liquide : hydrocarbures condensables appelés goudrons
- ✓ Phase solide : résidu carboné destiné industriellement à devenir du coke dans le cas du charbon

Les proportions de ces différentes phases et leur composition varient suivant les conditions expérimentales employées.

Notre étude porte essentiellement sur la gazéification de la biomasse et comporte une phase de pyrolyse de la matière organique suivie d'une oxydation partielle (air ou eau) des produits. Au cours de ce chapitre, nous détaillerons la gazéification de la biomasse, qui englobe ces deux phénomènes.

2.3.3 La gazéification de la biomasse

Durant la dernière décennie, le développement à la fois expérimental et théorique a permis de faire avancer notre connaissance sur la pyrolyse et la gazéification. Ainsi, les avancées et l'amélioration technologiques concernent la conception d'équipements pour un chauffage rapide mais contrôlé, l'utilisation de catalyseurs de plus en plus performants, et également les méthodes analytiques pour la caractérisation des produits obtenus.

2.4 Etude de la gazéification

2.4.1 La gazéification en substitution de la production des hydrocarbures

Il existe une autre option de valorisation et de production d'hydrocarbures, et il gagne du terrain actuellement. Cette alternative est la gazéification, un processus par lequel le charbon ou d'autres matières premières, souvent à faible valeur ajoutée au départ (par exemple les résidus pétroliers) est gazéifié dans un réacteur chimique. Il en résulte un gaz de synthèse qui par la suite sera purifié et utilisé dans différentes installations électriques ou transformé en

produits de grande valeur ajoutée tels que les carburants synthétiques, les produits chimiques et les engrais.

La gazéification correspond à une percée technologique qui combine les avantages économiques du charbon et les avantages environnementaux du gaz naturel [36].

2.4.2 Principe

Nous rappelons que la combustion est une réaction d'oxydation s'opérant à haute température en présence d'un excès d'air porteur d'oxygène nécessaire à celle-ci, alors que la gazéification est une réaction d'oxydation partielle consistant à transformer un matériau carboné (biomasse ligneuse) en gaz de synthèse (syngaz) combustibles.

Les différentes phases de la gazéification, permettant d'obtenir la formation de gaz, ont lieu dans un réacteur dénommé gazéifieur. La gazéification présente des possibilités beaucoup plus larges que la combustion dans une chaudière, puisqu'elle permet la transformation de biomasse en énergie par la formation de gaz de synthèse (syngaz), de goudrons et de résidus carbonés. Cependant, la formation des goudrons posent d'importants problèmes qui représentent actuellement un verrou technologique pour le développement industriel du procédé de gazéification [37]. Beaucoup de tentatives ont été conduites pour réduire les sous-produits goudronneux, et qui sont basées sur leur élimination par reformage catalytique [37,38,39,40,41,42,43,44].

Les technologies modernes de gazéification fonctionnent généralement comme suit:

1. Une matière première d'hydrocarbure est acheminée dans un réacteur chimique (gazéifieur) travaillant à haute température, utilisant un générateur de vapeur et quelquefois une quantité limitée d'oxygène, afin de brûler une fraction de la biomasse pour fonctionner en autothermie.
2. Dans ces conditions, les liaisons chimiques des composants de la biomasse sont rompues par craquage thermique et sous l'action de la vapeur d'eau, un gaz de synthèse est formé, l'objectif principal étant d'obtenir de façon majoritaire un mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone.
3. Le gaz de synthèse est ensuite purifié en utilisant des systèmes qui éliminent d'une part les particules, le soufre et les traces de métaux, et d'autre part les goudrons.

Bien que le gaz de synthèse soit moins calorifique que le gaz naturel, il peut être utilisé très efficacement en cycle combiné dans des moteurs électriques, ou alors servir de matière première pour la synthèse de nombreux composés oxygénés (voir Figure 15) [36].

2.4.3 Mécanisme

Des progrès remarquables ont été réalisés ces dernières années dans la conception des gazéificateurs. Lors de la gazéification, de nombreux procédés sont mis en jeu, quel que soit le type de réacteur utilisé (Figure 9): le séchage, la pyrolyse et la gazéification (à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone).

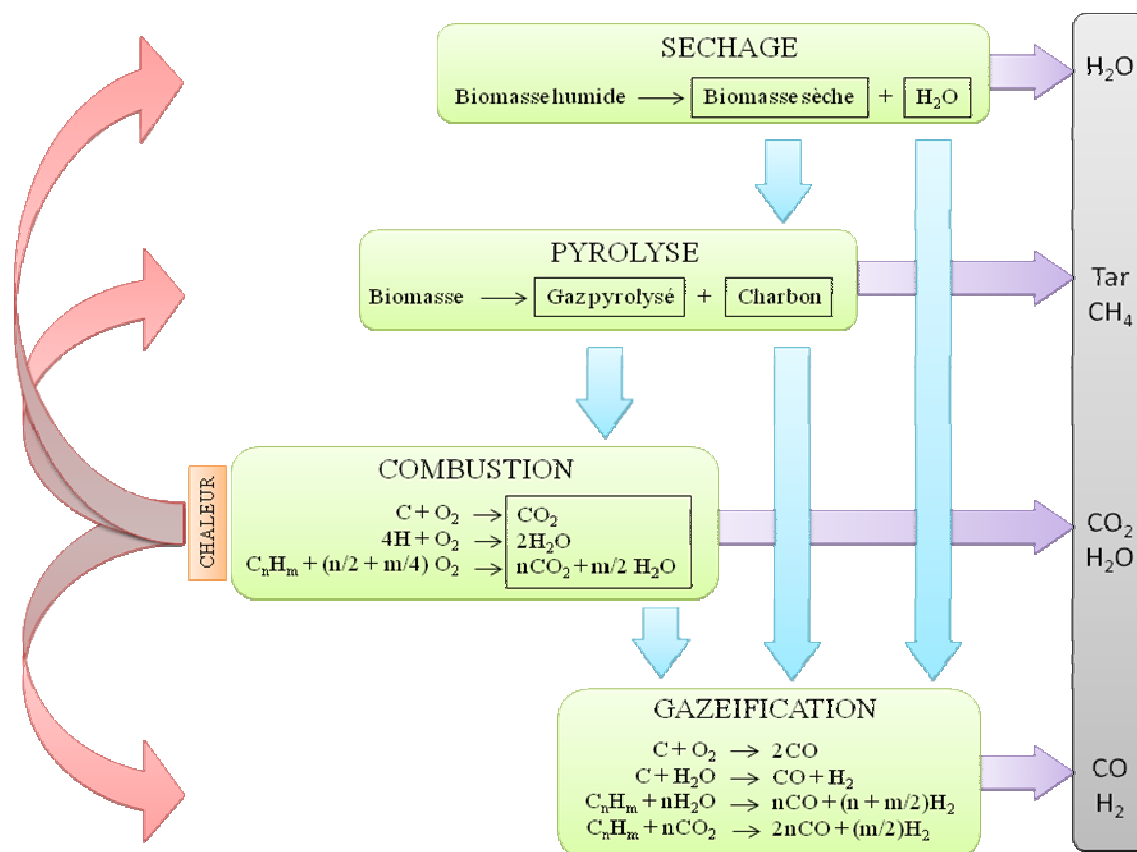


Figure 9: Processus de gazéification de la biomasse

➤ Le séchage

En premier lieu, la biomasse subit une phase de séchage durant laquelle l'humidité est évaporée. Cette phase se produit à une température inférieure à 200°C.

➤ La pyrolyse

A haute température ($>700^{\circ}\text{C}$), goudrons et gaz se forment et sont évacués laissant une matrice carbonée. Les rendements de ces produits continuent d'augmenter avec des températures supérieures à 1000°C [45].

➤ La gazéification

Cette phase se produit à haute température ($800\text{-}1200^{\circ}\text{C}$) sous l'effet de gaz oxydants. Cette réaction endothermique nécessite un apport supplémentaire de chaleur pour maintenir une température suffisante. La gazéification produit un gaz combustible essentiellement formé d'hydrogène et de monoxyde de carbone, dans des proportions variables (syngaz). [38].

2.5 Les différents types de procédés

Les technologies existantes pour la gazéification de la biomasse sont essentiellement de deux types, les lits fixes et les lits fluidisés [34,46].

2.5.1 Lits fixes

Dans les procédés à lits fixes, le combustible solide introduit dans la partie supérieure descend par gravité dans le réacteur et réagit au contact de l'agent oxydant. Le résidu solide, appelé cendres de gazéification, est récupéré en partie basse du réacteur. L'agent oxydant, traverse le réacteur. On distingue deux types de lits fixes (Figure 10), le contre-courant et le co-courant [34,46].

2.5.1.1 Lit à contre-courant

Dans les procédés à contre-courant (updraft gasifier), les gaz formés quittent le réacteur en partie haute, entraînant avec eux une quantité non négligeable de produits de pyrolyse et des particules [47,48].

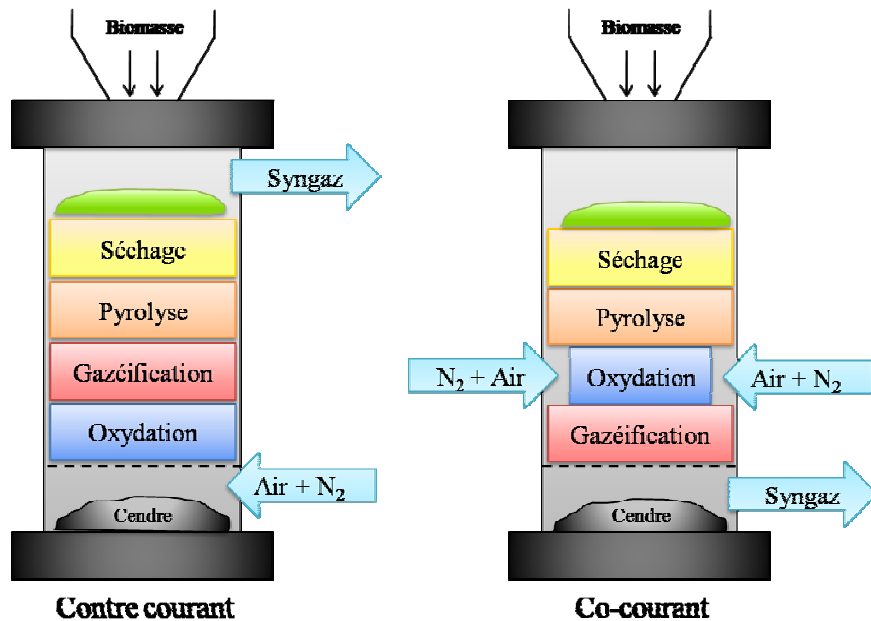


Figure 10: Lit fixe contre-courant et co-courant

2.5.1.2 Lit à co-courant

Dans les procédés à co-courant (downdraft gasifier), les gaz formés quittent le réacteur en partie basse, après avoir traversé la zone la plus chaude du réacteur, permettant une conversion maximum des vapeurs produites durant la pyrolyse [49,50].

Le principal avantage des procédés à lits fixes réside dans leur simplicité de construction. Par contre, ils ne s'appliquent en général que pour des installations à usage thermique, dans le cas du contre-courant, et pour des installations de petites et moyennes puissances (< 500 KWe) pour le co-courant.

2.5.2 Lits fluidisés

Les procédés à lits fluidisés développés pour la combustion et la gazéification du charbon, ainsi que pour le secteur papetier, ont largement profité au développement des procédés de gazéification de la biomasse. Cela ayant entraîné un large soutien de la part des secteurs industriels puissants, principalement scandinaves. Ainsi, la biomasse, qui aura préalablement été réduite en taille par broyage (quelques dizaines de millimètres au maximum) et séchée, est introduite dans un lit de sable, ce qui améliore les transferts de chaleur et de matière.

Les réacteurs peuvent être classés en trois catégories en fonction de la vitesse de fluidisation (Figure 11): les lits fluidisés denses, les lits fluidisés circulants et les lits entraînés [34,46].

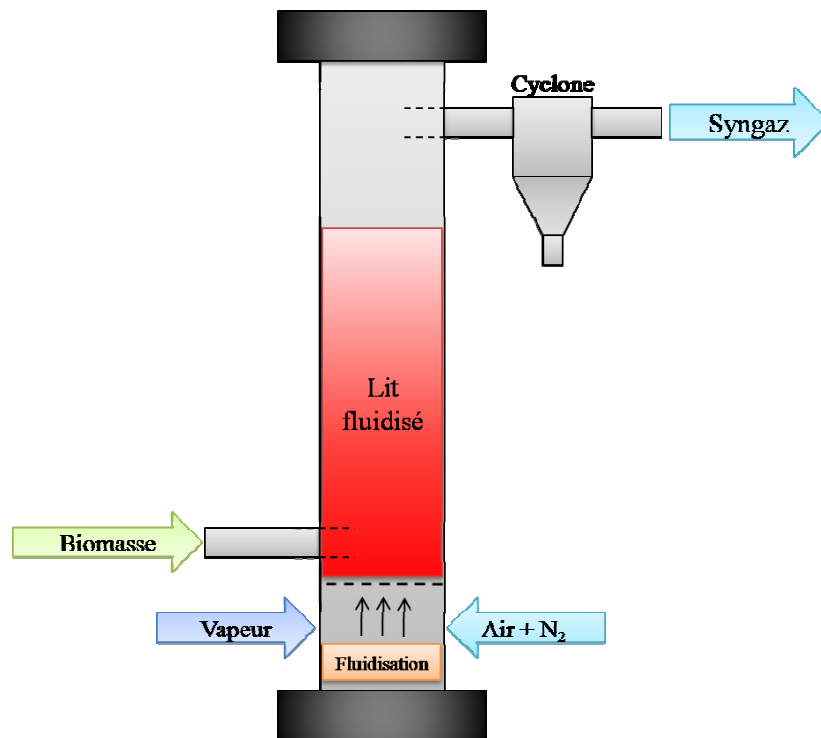


Figure 11: Lit fluidisé

2.5.2.1 Lit fluidisé dense

La vitesse de fluidisation ($< 2\text{m.s}^{-1}$) permet le brassage des particules sans les entraîner hors du lit. Ce procédé n'est pas très souple d'exploitation, en particulier au niveau du contrôle du niveau du lit lors des variations de charge. De plus, son fonctionnement est optimal si les particules sont de taille calibrée. Suivant la taille des particules et la densité du fluide, on observe une fluidisation hétérogène (gaz solide). Le lit fluidisé est constitué d'une phase dense et d'une phase légère générant une dynamique de bulles [51].

2.5.2.2 Lit fluidisé circulant

Au delà d'un certain débit de fluide ($4 \text{ à } 6\text{m.s}^{-1}$), on assiste à l'entraînement du lit. Le solide peut être séparé du fluide en tête de colonne par un cyclone et recyclé à la base. Le lit fluidisé reste relativement dense avec de nombreuses interactions solide-gaz [52].

2.5.2.3 Lit fluidisé entraîné

Les débits sont plus importants ($> 6\text{m.s}^{-1}$) et la densité de particules plus faible. On parle aussi de transport pneumatique. Les gaz en sortie sont très propres. Les procédés mettant en œuvre un gazéifieur à lit entraîné ont connu des développements très importants lors de ces dernières années, en raison de leurs qualités intrinsèques [53].

La comparaison des différents avantages et inconvénients des lits de gazéification de la biomasse est donnée dans le Tableau V. Ainsi, ce tableau met en évidence les critères technologiques qui ont conduit à la configuration actuelle, où n'existe quasiment que des lits fixes à co-courant et des lits fluidisés circulants. [46].

Tableau V: Comparaison des différents types de procédés [46]

		Avantages	Inconvénients
Lit fixe	Co-courant	Simple de conception et éprouvé pour certains combustibles Simple de construction Taux de conversion élevé Gaz relativement propre si combustible approprié	Combustible homogène et de taille significative Taille des installations très limitée (350 kWe) Possibilité de fusion des cendres dans la grille du réacteur avec blocage Faible humidité des combustibles nécessaire Coût de maintenance élevé (usure)
	Contre-courant	Construction simple et robuste Rendement thermique élevé Plus grande souplesse vis à vis de l'humidité de la matière première	Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation Gaz très chargé en goudrons Inadapté à la production d'électricité
Lit fluidisé	Dense	Bon contrôle des températures Vitesses de réaction élevée Bon contact solide/gaz Construction relativement simple et opérationnelle Pas de limite de taille Traitement catalytique dans le lit possible	Taille minimale pour être économique (20 MWe) Taux de particules dans les gaz élevé Pertes de C avec cendres par entraînement limitant les rendements Nécessite des particules de faible taille Humidité faible <20% Sensible à la répartition granulométrique Taux goudrons modéré à élevé
	Circulant	Bon contrôle de température et vitesse de réaction Grande tolérance par rapport au combustible (type, taille) Taux goudrons dans les gaz modérés Taux de conversion élevé Pas de limite de taille	Taux de particules dans les gaz élevé Humidité faible < 20% Taille minimale pour être économique (20 MWe) Perte de C avec les cendres Nécessite des particules de faible taille pour bénéfice optimal des propriétés
	Entraîné	Bon contact gaz solide et mélange Vitrification des cendres Pas de limite de taille Taux de conversion élevé Gaz propre par rapport aux goudrons	Coût préparation biomasse élevé Haute température donne gaz de qualité mais faible PCI Inventaire des combustibles limité Très forte taille minimale (>50 MWe)

2.6 Le parcours industriel et économique de la gazéification

2.6.1 L'histoire de la gazéification

Bien que la gazéification ait été inventée au début des années 1800, sa technologie a subi une transformation complète au cours des 50 dernières années (avec des changements plus rapides au cours des deux dernières décennies). De façon générale, l'évolution de la gazéification peut être tracée à travers cinq étapes principales [36]:

➤ 1850 à 1940: la gazéification a été utilisée pour la première fois pour la production de "gaz de ville" pour l'éclairage et pour la chaleur. La quasi-totalité du gaz utilisé pour les carburants et pour l'éclairage public a été produit à partir de la gazéification du charbon et cela jusqu'au développement de l'approvisionnement en gaz naturel et des lignes de transmission dans les années 1940 et 1950.

➤ 1940 à 1975: la deuxième étape a commencé pendant la Seconde Guerre mondiale quand des ingénieurs allemands ont utilisé la gazéification du charbon pour produire du carburant synthétique. Cette technologie a été exportée vers l'Afrique du Sud dans les années 1950, où elle a été développée pour produire des combustibles liquides et des produits chimiques, au sein d'unités de production de plus en plus puissantes connues sous le nom de procédé SASOL.

➤ 1975 à 1990: dans cette période, la gazéification a repris une croissance importante après l'embargo pétrolier de 1973. En réaction à cet événement et dans un contexte de «crise de l'énergie», le gouvernement américain a fourni un soutien financier pour plusieurs concepts et projets de gazéification, y compris le premier cycle combiné de gazéification intégrée (IGCC) des moteurs électriques. Un autre événement au cours de cette période a été la conversion d'Eastman Chemical flagship, auparavant pétrolier et qui s'est lancé dans la production du gaz de synthèse à partir du charbon.

➤ 1990 à 2000: la quatrième étape du développement de la gazéification a commencé au début des années 1990, lorsque les organismes gouvernementaux aux États-Unis et en Europe ont fourni un appui financier pour des projets de gazéification, en insistant sur des unités diversifiées pouvant démontrer la faisabilité de l'IGCC.

➤ 2000 à aujourd'hui: la phase actuelle de l'évolution de la gazéification a commencé lorsque les développeurs commerciaux ont commencé à construire des centrales électriques IGCC, sans subventions gouvernementales. Ces nouvelles installations IGCC (répandues dans beaucoup de pays hors États-Unis) sont adjacentes aux raffineries où le coke de pétrole et autres hydrocarbures résiduels sont facilement disponibles.

2.6.2 La gazéification à l'heure actuelle

En 2004, le Conseil Technologies de la Gazéification (CTG) a réalisé une enquête à l'échelle mondiale sur les utilisations des gazéificateurs et leurs développements prévus. L'enquête CTG a identifié 385 gazéificateurs en usage, correspondant à quelques 177 projets répartis dans 27 pays. Les principaux projets fonctionnent avec succès sur les quatre continents [36]:

➤ Afrique: la plus grande concentration de gazéificateurs est en Afrique du Sud, où les carburants synthétiques et les produits chimiques ont été produits à partir de charbon depuis 1955. Les projets de gazéification à Sasol et à Secunda utilisent environ 100 gazéificateurs pour produire plus de 40% de combustibles liquides et divers produits chimiques.

➤ Asie: les usines de gazéification fonctionnent en Inde, en Chine et au Japon. Les projets Indiens permettent de produire des engrais azotés sur différents sites, les projets chinois produisent des engrais et des produits chimiques, et les projets Japonais produisent de l'électricité à partir de coke de pétrole dans une raffinerie à Yokohama.

➤ Europe: il existe cinq grands projets d'exploitation du procédé IGCC en Europe de l'Ouest, avec la plus grande concentration en Italie. Les trois projets italiens produisent plus de 1500 MW d'électricité à partir de résidus de raffinage du pétrole à Priolo (Sicile), Sarroch (Sardaigne), et Sannazzaro (Italie du Nord). Les autres projets IGCC, situés à Puertollano (Espagne) et Buggenum (Pays-Bas) produisent de l'électricité à partir du charbon et de coke de pétrole.

➤ Amérique du Nord: la gazéification est utilisée pour produire des produits chimiques, des engrais et de l'électricité sur plusieurs sites à travers les États-Unis. Les principaux projets comprennent une centrale à charbon pour produire des produits chimiques à Kingsport, dans le Tennessee, une centrale à charbon pour produire du méthane (gaz naturel) à Buelah, dans le

Dakota du Nord, une usine d'engrais à Coffeeville, dans le Kansas et une IGCC à Tampa, en Floride, et Terre Haute, dans l'Indiana.

2.6.3 L'avenir de la gazéification

Le bois n'étant pas une source inépuisable, la recherche est portée sur des biomasses énergétiques à hautes valeurs ajoutées, ainsi que la flexibilité du système d'alimentation pour des essais avec différents types de biomasses. De nouveaux catalyseurs, qui permettront la minimisation des produits secondaires et des goudrons, sont testés dans un souci de bon rapport qualité/prix.

L'avenir de la gazéification est mené vers de plus grandes installations de gazéification, de plus de 500MW d'électricité comme Sarlux, la plus grande centrale IGCC installée en Sardaigne (Italie), qui a été achevée en 2000 par un consortium comprenant Snamprogetti SpA (Milan) et GE Power Systems. L'usine gazéifie 1,1 millions de tonnes par an de résidus goudronneux produits par viscoréduction sous vide du pétrole et produit ainsi 551MWe, 285 tonnes de vapeur pour la raffinerie, et 566000 m³ par jour d'hydrogène.

Le succès de la gazéification de la biomasse employée pour la technologie IGCC est étayé par différents processus thermochimiques.

2.7 Processus thermochimique

La gazéification de la biomasse est généralement un processus thermochimique complexe dans lequel la matière lignocellulosique de la biomasse est convertie en mélange de gaz. Le comportement thermique de la biomasse dépend du comportement thermique de chacun de ses constituants, cellulose, hémicellulose et lignine.

Pour décrire le comportement thermique de la biomasse, nous décrivons dans la Figure 12, les principaux résultats obtenus pour la pyrolyse des différents composés [54].

De par l'important taux de carbone, la lignine présente le plus fort taux de coke (35%) contrairement à la cellulose (21%). Inversement la cellulose présente le plus fort taux de goudron (41%) par rapport à la lignine (25%).

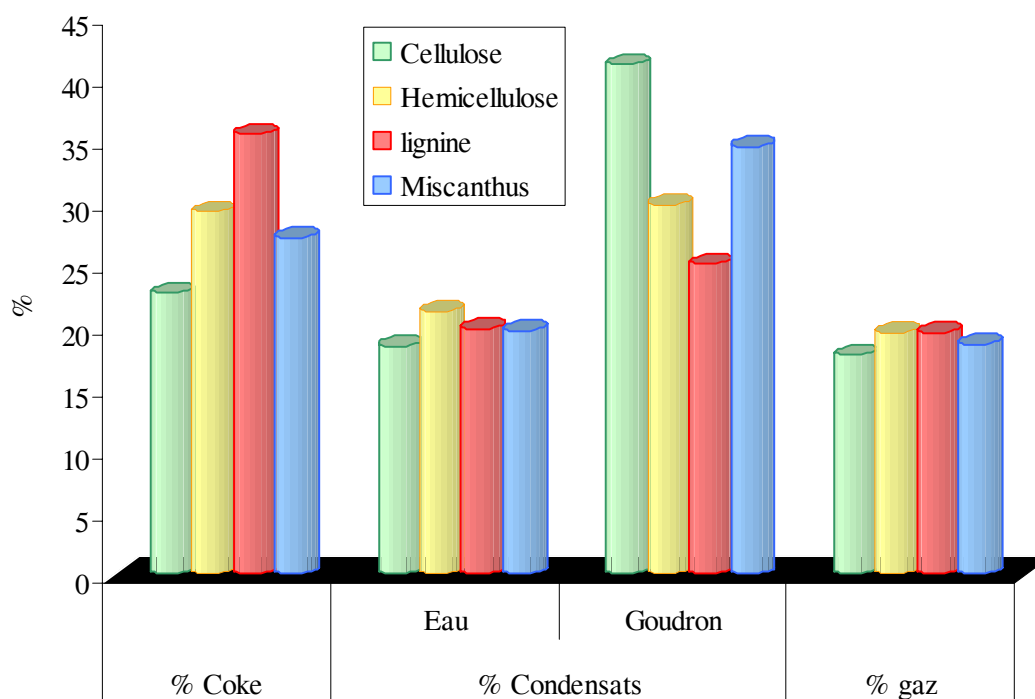


Figure 12: Distribution des fractions obtenues après pyrolyse à 400°C des constituants de la biomasse

La distribution de l'eau et des gaz est nettement moins affectée à cette température par le type de constituants. D'autre part, l'hémicellulose présente une distribution comprise entre celle de la cellulose et de l'hémicellulose. En comparaison, la distribution des différentes fractions du Miscanthus X giganteus suit un chemin intermédiaire.

L'augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à 500°C accroît les quantités de gaz et de liquide au détriment du coke.

La nature des goudrons est très variée, avec majoritairement des composés linéaires oxygénés, accompagnés par des aromatiques et des dérivés phénoliques [54].

Dans les conditions extrêmes de la gazéification à haute température (>800°C), le comportement thermique est amplifié. Le gaz est favorisé contrairement au résidu carboné et au goudron. Leur nature change également avec majoritairement des HAPs.

Ces différentes fractions obtenues seront décrites par la suite.

2.8 Produits de la gazéification

Lors de la gazéification avec de la vapeur d'eau, la biomasse se décompose en trois phases: une phase solide (résidu carboné), une phase gazeuse et une phase liquide.

2.8.1 Les résidus carbonés

Le résidu carboné ou char est obtenu par élimination de matières volatiles, puis par transformation physique de la biomasse. Il est composé essentiellement de carbone avec peu d'hydrogène et d'oxygène. Le résidu carboné n'est pas étudié après la gazéification et la littérature n'en fait pas mention. Il est généralement brûlé par adjonction d'air dans le réacteur afin d'augmenter la température au delà de 1000°C.

2.8.2 Les produits gazeux

Lors de la gazéification, la partie organique du charbon est transformée principalement en monoxyde de carbone CO, en hydrogène H₂, en dioxyde de carbone (CO₂) et dans des proportions sensiblement plus faibles, en méthane CH₄. Le gaz de synthèse contient également divers composés à l'état de trace dont les proportions dépendent de la nature du combustible: HCl, HF, NH₃, HCN, métaux lourds volatils, etc. ainsi qu'une proportion variable de gaz inertes : vapeur d'eau (H₂O), azote (N₂). Le soufre contenu dans la biomasse est converti en H₂S et COS par manque d'oxygène.

2.8.3 Les goudrons

La gazéification de la biomasse est une combinaison complexe de réactions de pyrolyse et d'oxydation. De ce fait, il est important de pouvoir accéder à l'identification des différentes étapes de réaction et à la caractérisation des constituants gazeux présents. L'ensemble des étapes générant les différents constituants est décrit sur la Figure 13. On peut voir que la distribution des produits au niveau de chaque régime est une fonction de paramètres variables, tels que le niveau de l'oxygène, le rapport de vapeur/biomasse, la pression et l'histoire du temps et de la température des matériaux solides et gazeux. Dans des conditions typiques de gazéification, les niveaux d'oxygène sont limités à moins de 30% de ce qui est exigé pour la combustion complète, et le CO et le H₂ sont les produits attendus.

Cette section décrit la nature des produits organiques qui sont formés et décrit les changements de la composition du mélange réactionnel, comme une fonction de la sévérité de réaction [55].

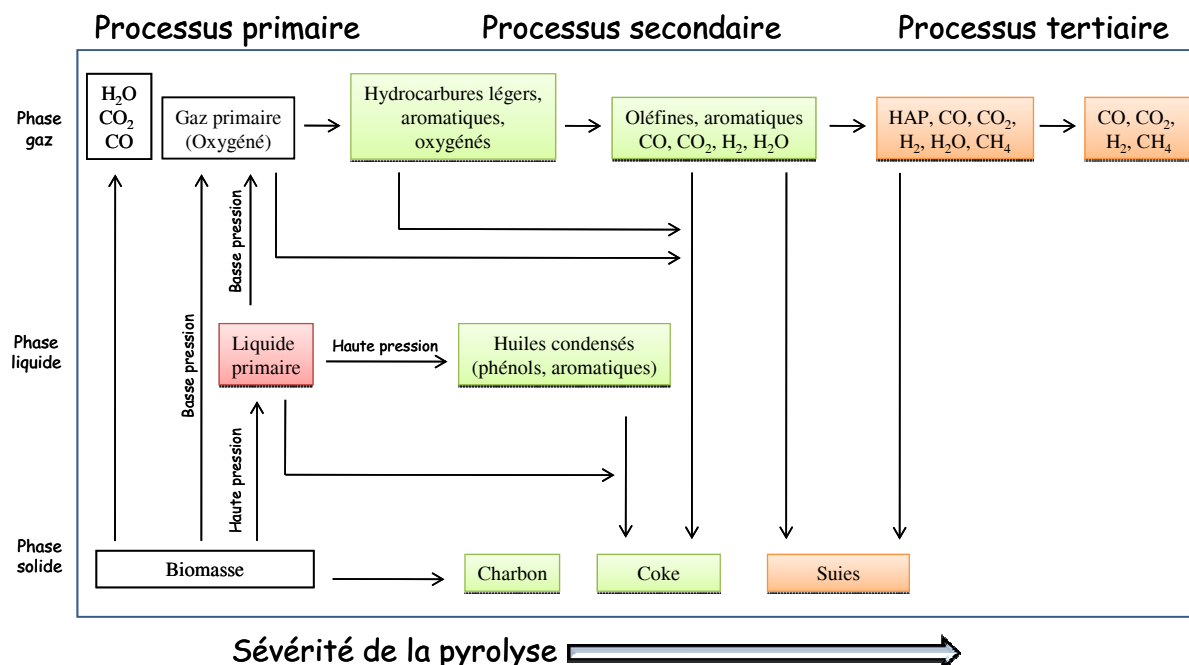


Figure 13: Processus pyrolytique

2.8.3.1 Définition des goudrons

Les produits organiques sous régime thermique ou sous oxydation partielle de n'importe quel matériel organique sont appelés « goudrons » et sont généralement composés de composés aromatiques [55].

Les goudrons ont été définis dans les nombreux travaux consacrés à la gazéification comme des composés qui sont condensables. Cette définition physique couvre tous les processus thermiques représentés sur la Figure 13, et dans la plupart des cas, les goudrons formés correspondent à des structures aromatiques. Cependant, cette classification générale est insuffisante parce qu'elle perd la distinction entre les classes des composés qui se forment pendant les différentes étapes de réaction, tels que les produits de pyrolyse qui peuvent par exemple se former dans l'effluent du générateur à gaz en raison des opérations à basse température ou des renversements de processus, ou alors les hydrocarbures aromatiques polynucléaires lourds (HAPs), qui sont produits sous haute sévérité de réaction en phase gazeuse et sont des précurseurs de « suies ».

2.8.3.2 Maturation des goudrons

La Figure 14 montre les transformations chimiques en fonction de la température à partir des produits de base, en allant des composés phénoliques aux hydrocarbures aromatiques.

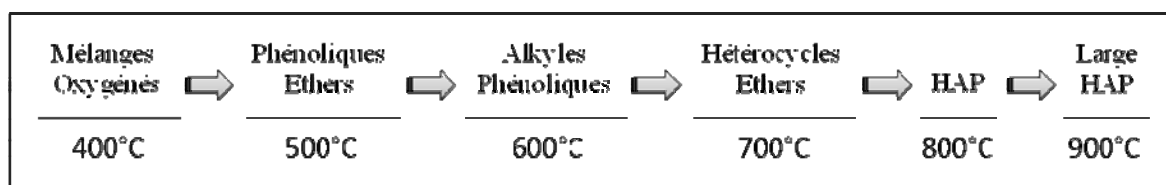


Figure 14: Maturation des goudrons

Milne et al [55] ont montré la relation conceptuelle entre le rendement de goudrons et la température de la réaction. Ils ont cité les niveaux de goudrons pour des gazéificateurs à lit fluidisé sous vapeur d'eau, qui décroissent par augmentation de la température, avec par exemple 15% de goudrons à 600°C à 4% à 750°C (avec l'utilisation de l'oxygène, on passe de 4,3% à 750°C à 1,5% à 810°C).

2.8.3.3 Classification des goudrons

Le goudron est généralement considéré comme un hydrocarbure aromatique pouvant contenir des fonctions oxygénées ou azotées. Des efforts considérables ont été consacrés à l'identification de tous les composants constitutifs des goudrons et les liens entre eux durant l'évolution des transformations chimiques [56,57,58]. Différentes approches de classification de goudrons sont rapportées dans la littérature [44,55]. Ainsi, Milne et al. [55] ont classé les goudrons dans quatre groupes différents selon les régimes de réaction :

- Produits primaires: caractérisés par des dérivés cellulotiques tels que le lévoglucosane, l'hydroxyacétaldehyde, et le furfural, ainsi que des produits de dérivés hémicellulosiques tel que le méthoxyphénol.
- Produits secondaires: caractérisés par des fonctions phénoliques et oléfiniques.
- Produits tertiaires alkylés: caractérisés par des dérivés aromatiques méthylés tels que le méthyl-acénaphthylène, le méthyl-naphtalène, le toluène et l'indène.

- Produits tertiaires condensés: ils correspondent aux HAPs plus ou moins condensés tels que le benzène, le naphthalène, l'acénaphthylène, l'anthracène / phénanthrène et le pyrène.

Il est bien établi que le bon fonctionnement d'un gazéifieur à courant ascendant produit des goudrons primaires, avec un certain degré de caractère secondaire (en presumant qu'il n'y a pas d'oxygène ajouté dans une deuxième phase); par contre, un réacteur à courant descendant produit presque exclusivement des goudrons tertiaires, alors qu'un lit fluidisé produit un mélange de goudrons secondaires et tertiaires [55].

2.9 Valorisation des produits de gazéification

Bien que la gazéification de la biomasse contribue à la formation d'énergie, par production de gaz de synthèse, la présence de composés organiques condensables (goudrons) et de méthane rend le gaz généralement inutilisable.

2.9.1 Reformage catalytique

L'utilisation du gaz après gazéification nécessite une phase de purification par élimination des goudrons. Que ce soit pour l'élimination du méthane ou des goudrons, le reformage reste la meilleure solution.

2.9.1.1 Reformage du méthane

Le processus du reformage du méthane avec du dioxyde de carbone (2-2) en vue de la formation de gaz de synthèse a reçu une attention considérable au cours des dernières années car elle peut produire du gaz de synthèse ayant un faible ratio H_2/CO (1:1) qui est souhaitable, pour être utilisé directement comme matière première pour la production de dérivés oxygénés [59,60,61]. Cette réaction est également très importante d'un point de vue environnemental, parce que le méthane et le dioxyde de carbone, principaux gaz à effet de serre, sont ainsi transformés [62].



Un des problèmes rencontrés dans le reformage du méthane avec le dioxyde de carbone est le dépôt de carbone formé soit par la réaction de Boudouard (2-3), soit par la décomposition du méthane (2-4), qui finalement conduit à la désactivation du catalyseur, et un colmatage des éléments du réacteur.



Les catalyseurs à base de Ni sont largement utilisés pour le reformage du CO_2 et du CH_4 en raison de leur haute activité et de leur faible coût [62,63,64,65,66,67]

Ainsi, on peut noter que les catalyseurs les plus efficaces ont permis d'obtenir des conversions, respectivement de plus de 93% du méthane et de 95% du dioxyde de carbone [62-67].

Le processus de reformage du méthane s'effectue également par la vapeur d'eau (2-5), (2-6), et (2-7). Le gaz de synthèse est produit par vaporeformage, à 800-900°C, en présence de catalyseur à base d'oxyde de nickel [68,69].



La réaction, très endothermique, nécessite un apport continu d'énergie. Après reformage, le gaz de synthèse contient de 5 à 11 % en volume de méthane non transformé.

2.9.1.2 Reformage des goudrons

Le nombre de composés produits au cours de la gazéification de la biomasse peut aller de plusieurs centaines à plusieurs milliers (pour les goudrons à basse température). Leurs quantités et leurs compositions dépendent de la nature de la biomasse et des conditions opératoires utilisées.

L'élimination des goudrons peut se faire par deux approches : traitements des gaz directement dans le réacteur (traitements primaires) ou purification des gaz chauds derrière le réacteur de gazéification (traitements secondaires) [70].

Les processus secondaires consistent en un traitement des gaz chauds issus du réacteur soit par craquage thermique ou catalytique des goudrons à la sortie du réacteur de gazéification soit par des processus mécaniques : cyclones, filtres, centrifugeuses, laveurs... [71,72].

Bien qu'efficaces pour la diminution de la production des goudrons, ces processus ne sont pas tous économiquement viables. Par exemple, le refroidissement des gaz dans un laveur est coûteux en énergie, de même que le traitement des eaux de lavage. L'efficacité globale du procédé de gazéification diminue si les goudrons sont éliminés du flux de gaz produit car l'énergie de leur combustion ou leur transformation n'est plus potentiellement utilisable. De plus, les goudrons récupérés par les eaux de lavage ne sont pas détruits et posent des problèmes environnementaux [70].

Les processus primaires sont définis comme correspondant à toute mesure prise pour prévenir la formation des goudrons ou pour les transformer dans le réacteur de gazéification. Un processus primaire idéal permet de se passer de traitements secondaires. Actuellement, l'ensemble des mécanismes de réactions ayant lieu lors des traitements primaires n'est pas complètement compris et ces processus restent à développer commercialement.

Le reformage de composés modèles, représentatifs de la composition des goudrons a été largement étudié [73,74,75,76,77]. Pour la conversion, il y a une distinction nette entre un composé à 1 cycle et les composés polycycliques. En général, plus il y a de cycles aromatiques, plus basse est la vitesse de réaction, bien que le naphtalène, (qui est le moins réactif de tous les composés étudiés) soit une exception à la règle. Le naphtalène est le composé le plus adapté pour l'utilisation comme molécule représentative des goudrons issus de la gazéification de la biomasse [78,79,80].

On peut citer comme travaux consacrés au reformage des taux de conversion supérieur à 90% respectivement pour le naphtalène [78,79,80] et pour le phénol [81,82]. De plus, on peut relever que le vaporeformage du phénol est favorisé sur un catalyseur dopé au Rh [82] alors que celui du naphtalène fonctionne bien avec un catalyseur dopé au Co [79].

2.9.2 Utilisation du syngaz : synthèse de composés oxygénés

Après purification, les gaz de synthèse sont valorisés pour la formation de différents composés chimiques selon différentes méthodes (Figure 15)

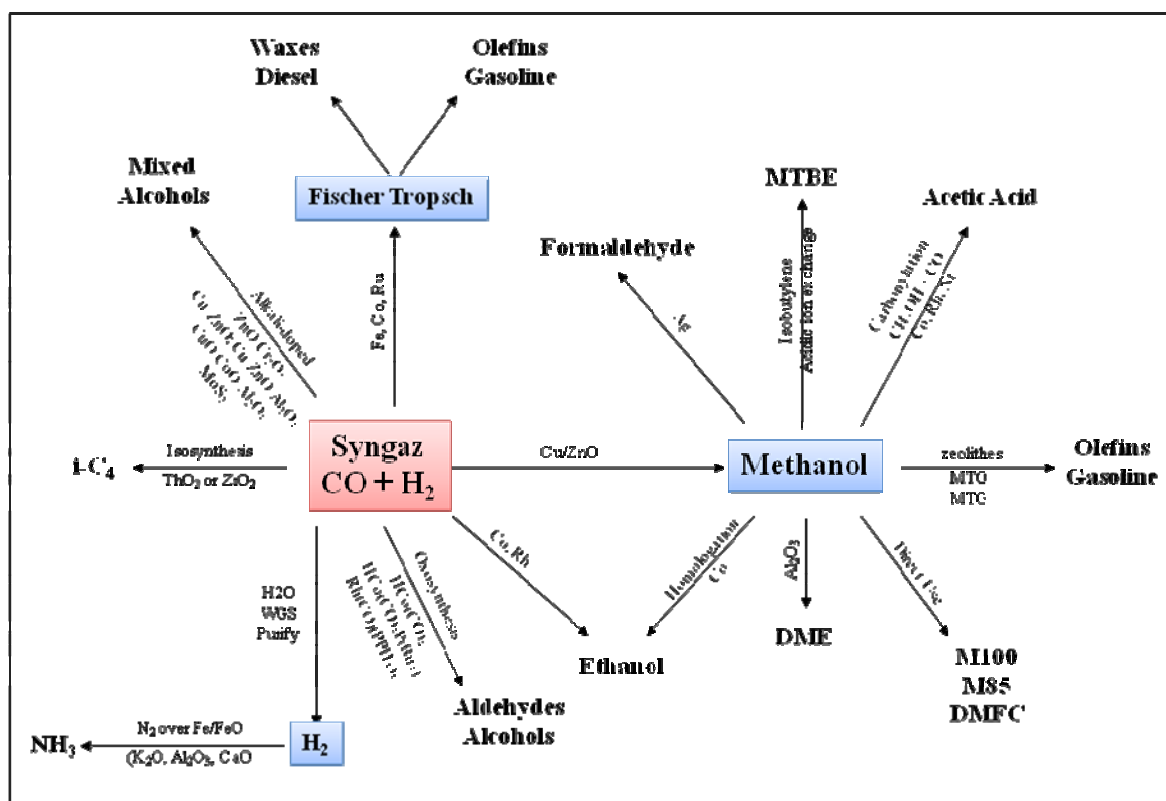


Figure 15: Voie de synthèse des syngaz

Les différentes possibilités de valorisation du syngaz correspondent aux voies suivantes.

2.9.2.1 Production d'hydrogène

La production d'hydrogène peut être augmentée par la réaction du gaz à l'eau (2-8) [83,84].



Le procédé se fait en deux étapes. La première étape est la conversion basse température (200-250°C) en présence de catalyseur d'oxyde de cuivre et d'oxyde de zinc sur de l'alumine. La deuxième étape est une conversion haute température (350-450°C) en présence de catalyseurs fer et d'oxyde de chrome.

2.9.2.2 Synthèse de l'ammoniac

Après les étapes de désulfuration, de conversion du CO et d'élimination du CO₂, le gaz est lavé à l'azote liquide pour obtenir de l'hydrogène contenant moins de 10 ppm de CO + CO₂. La pression de l'hydrogène est portée au niveau nécessaire à la synthèse de l'ammoniac par un compresseur entraîné par une turbine qui utilise de la vapeur produite dans l'unité de gazéification.

2.9.2.3 Synthèse du méthanol

La synthèse du méthanol à partir des syngaz est une réaction exothermique et se déroule suivant la réaction (2-9).



C'est l'amélioration des procédés de purification des gaz de synthèse qui a été décisive et a permis de renouveler l'intérêt pour les catalyseurs à base de cuivre, plus actifs mais plus sensibles aux impuretés. L'oxyde de cuivre présente une meilleure rentabilité économique et une meilleure activité en comparaison avec l'oxyde de zinc et de chrome, utilisés auparavant.

2.9.2.4 Synthèse de biocarburants

La synthèse Fischer-Tropsch (du nom des deux chimistes allemands Hans Fischer et Franz Tropsch) permet la fabrication, à partir de gaz de synthèse, de biocarburant [85,86].

Le mélange d'hydrogène et de monoxyde de carbone réagissent de manière exothermique pour former des chaînes hydrocarbonées selon la réaction (2-10) avec du fer [86] et (2-11) avec du cobalt [85,86].



L'eau formée réagit avec le monoxyde de carbone en présence du catalyseur à base de fer (réaction de gaz à l'eau). Le catalyseur au fer oriente la réaction vers la formation d'oléfines alors que le cobalt oriente la réaction vers la formation de paraffines.

2.9.2.5 Synthèse de plastifiants

Du fait de la teneur élevée en CO du gaz de synthèse (45% environ), la production du CO pur permet son utilisation ultérieure pour la synthèse oxo qui consiste à le faire réagir avec des oléfines, des aldéhydes ou des alcools, pour la fabrication de plastifiants.

Il est donc possible de réaliser de nombreuses synthèses à partir des syngaz. Néanmoins, afin de faciliter l'obtention d'un gaz de grande pureté et à haut rendement, il est nécessaire d'utiliser un catalyseur.

2.10 Les catalyseurs

Depuis le milieu des années 80, la nécessité d'utiliser la catalyse pour améliorer les performances de la gazéification de la biomasse, s'est de plus en plus imposée. Les avancées dans ce secteur ont été conduites par le souci de produire un gaz propre à partir de la gazéification de la biomasse, puisque l'élimination des goudrons et la réduction du méthane augmentent la viabilité économique du procédé. La recherche sur les catalyseurs dans le processus est souvent effectuée spécifiquement par rapport au type de gazéifieur utilisé. Cependant, les critères pour de bonnes propriétés d'un catalyseur sont fondamentalement identiques et peuvent être récapitulés comme suit [38].

- ∴ Les catalyseurs doivent permettre un bon rendement et un rapport stœchiométrique approprié de syngaz pour le processus prévu.
- ∴ Les catalyseurs doivent être efficaces dans l'élimination des goudrons.
- ∴ Si le produit désiré est un syngaz, les catalyseurs doivent être capables de reformer le méthane.
- ∴ Les catalyseurs doivent être résistants à la désactivation produite par le dépôt de carbone, encrassant et agglomérant.
- ∴ Les catalyseurs doivent être facilement régénérés.

∴ Les catalyseurs doivent être résistants du point de vue thermique et mécanique.

∴ Les catalyseurs doivent être peu coûteux.

Par conséquent, les catalyseurs généralement utilisés sont actifs au niveau de la purification et permettent par ailleurs, l'ajustement compositionnel du gaz produit. Le traitement est réalisé en passant le gaz brut produit dans le gazéifieur au-dessus d'un catalyseur dans un lit fluidisé (ou un lit fixe) dans des conditions de température identique à celles du gazéifieur. Pendant que le gaz brut passe au-dessus du catalyseur, les hydrocarbures peuvent être reformés avec de la vapeur d'eau (2-12) ou du CO₂ (2-13) pour produire CO et H₂ [38], au contact de la surface du catalyseur.



Parmi les catalyseurs utilisés pour la gazéification de la biomasse, on peut faire une distinction entre trois types différents: les oxydes alcalins, les oxydes non métalliques et les oxydes métalliques supportés, ces derniers étant essentiellement actifs pour le reformage des goudrons [38].

2.10.1 Les métaux alcalins

Les oxydes de métaux alcalins peuvent être considérés comme des catalyseurs primaires, utilisés uniquement dans le réacteur, n'étant pas très efficaces pour le reformage des goudrons [87]. Les sels alcalins sont mélangés directement avec la biomasse dans le réacteur. L'étude de la pyrolyse de la cellulose et de la biomasse a montré que les oxydes de métaux alcalins favorisent la formation de charbon au cours de la conversion thermochimique. De plus, une plus faible conversion de charbon augmente la proportion relative de cendres. Comme les oxydes alcalins sont difficiles à récupérer pour un recyclage, ils sont inutilisables pour une application commerciale [38,41,87,88,89].

2.10.2 Les oxydes non métalliques

➤ La dolomite

L'utilisation de la dolomite comme catalyseur dans la gazéification de la biomasse a suscité beaucoup de travaux, étant un catalyseur jetable bon marché qui peut de manière significative réduire la teneur en goudron du gaz produit dans le gazéifieur [37,43,71,87, 90,91,92]. Elle peut être employée comme catalyseur primaire, mélangé à la biomasse ou, généralement dans le réacteur (lit de garde) [38].

La composition chimique de la dolomite change d'une source à l'autre mais elle contient généralement 30% CaO, 21% MgO et 45% CO₂, avec également des traces minérales de SiO₂, Fe₂O₃ et Al₂O₃.

Il existe quatre types de dolomites: Norte, Chilches, Malaga et Sevilla.

Sa calcination conduit à la décomposition du carbonate et permet l'obtention de l'oxyde mixte MgO-CaO par élimination de CO₂. L'efficacité des dolomites est donc liée à la formation de cet oxyde et utilisée à haute température (800 - 900°C).

On observe également une activité plus élevée quand l'oxyde de fer est présent dans des quantités significatives. Les dolomites ne sont pas actives pour le reformage du méthane présent dans les gaz et par conséquent elles ne sont pas appropriées si des « syngaz » à rapports stœchiométriques contrôlés sont exigés. La fonction principale de la dolomite est d'agir en tant que lit de garde pour la transformation des hydrocarbures lourds avant de reformer des hydrocarbures plus légers pour produire un gaz de qualité [3, 37, 87].

➤ L'olivine

L'olivine est une alternative plus appropriée à la dolomite. Ce minéral, abondant dans la croûte terrestre contient de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de fer et de la silice. Sa formule générale est (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄ avec une teneur en fer (x) qui peut varier d'un gisement à l'autre mais qui reste proche de 0,1 pour la plupart des olivines [93]. L'olivine est considérée comme étant le matériau le plus prometteur pour le craquage des goudrons en lit fluidisé [42,43,87]. L'olivine, dont la dureté est comparable à celle du sable, est plus résistante à l'attrition que la dolomite. Rapagnà et al. ont observé qu'elle conduit à de bonnes performances pour la destruction des goudrons, probablement grâce au fer, à côté d'une activité comparable à celle de la dolomite calcinée pour la gazéification de la biomasse [37,71].

2.10.3 Les catalyseurs à base de nickel

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché grâce à leurs applications dans l'industrie pétrochimique, au niveau du reformage du méthane et du naphta. De nombreuses expériences ont montré que ces catalyseurs sont très efficaces pour la conversion des hydrocarbures et la qualité du gaz de synthèse. Ils agissent mieux en tant que catalyseurs secondaires situés dans un réacteur en aval, qui peut être configuré dans des conditions différentes de celles du gazéifieur. Les travaux ont montré que ces catalyseurs ont une plus grande activité et une plus longue vie s'ils fonctionnent à 780°C dans un à lit fluidisé. Par contre, à basses températures (600°C), ils peuvent produire un gaz riche en méthane [38,63,71,75]. Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène.

Le mécanisme simplifié de reformage des goudrons sur le nickel peut être décrit de la manière suivante:

- Le méthane ou les autres hydrocarbures sont adsorbés sélectivement sur le site métallique où la réaction de déshydrogénation se produit.
- De son côté l'eau, est dissociée lors de son adsorption sur le support de nickel avec formation de groupements hydroxyles de surface. A une température donnée, les groupements OH du support migrent sur le site métallique, oxydant les fragments hydrocarbonés et le carbone de surface en CO. L'hydrogène est formé par association des hydrures absorbés [38].

Néanmoins, l'utilisation des catalyseurs au nickel pose un certain nombre de problèmes donnant lieu à leur désactivation:

- l'empoisonnement par les sulfures, les chlorures métalliques, les oxydes alcalins,
- la formation de coke à la surface. Ce coke peut être éliminé par régénération du catalyseur à température élevée en présence d'oxygène.
- des effets d'agglomération [38,61,63,65,71,75].

Ces deux derniers effets sont d'autant plus importants que la quantité de goudrons dans les gaz est élevée. En dernier lieu, on peut relever le fait que les régénérations successives à haute

température conduisent à la coalescence du nickel, à des transformations de phase. La perte de nickel pose des problèmes économiques mais aussi environnementaux liés à sa toxicité.

2.10.4 Les catalyseurs Ni-olivine

Lors de la gazéification en lit fluidisé, l'olivine naturelle présente de nombreux avantages comme support pour les métaux, formant un catalyseur primaire de reformage du méthane ou des goudrons:

- ✓ Activité importante en termes de gazéification et d'élimination des goudrons.
- ✓ Dureté procurant une bonne résistance à l'attrition.
- ✓ Résistance aux températures élevées.
- ✓ Caractère basique qui conduit à une plus faible formation de dépôts carbonés.
- ✓ Suppression du lit fixe secondaire contenant un catalyseur au nickel

De plus, on peut noter que la présence de fer dans l'olivine favorise la stabilisation du nickel, dans des conditions réductrices. Cependant, lors de la formulation du catalyseur, les interactions entre le nickel et l'olivine doivent être assez cohésives pour empêcher l'agglomération du nickel et son usure en tant que phase active. Par exemple, les particules de nickel doivent rester accessibles pour favoriser le reformage du méthane [61,65,71,75].

Il faut noter également qu'une fraction de l'oxyde de nickel est intégrée dans la structure de l'olivine, près de la surface, et de ce fait permet d'éviter la perte par décrochage du nickel formé par réduction de l'oxyde lors de l'activité catalytique [61,65,71].

A titre d'exemple d'utilisation du Ni-olivine, on peut citer les travaux de Courson et al, concernant les essais de reformage à sec du méthane qui ont montré une excellente activité avec seulement 6,4% d'oxyde de nickel en masse sur l'olivine [61,63].

Ce système catalytique, avec une quantité faible d'oxyde de nickel, répond par ailleurs à toutes les exigences d'activité, de stabilité et d'usure pour la gazéification [61].

2.11 Conclusion

Les filières énergétiques de valorisation de la biomasse sont nombreuses, qu'elles soient biochimiques ou thermochimiques. La gazéification semble être une méthode bien adaptée à la biomasse. En effet les gaz produits (CO et H_2) ont de multiples applications: combustion, synthèse de Fischer Tropsch, et production d'électricité.

Néanmoins il reste un certain nombre de verrous technologiques à lever, en particulier liés à la production de goudrons et à la désactivation du catalyseur. De plus selon le type de réacteur, les conditions opératoires et la biomasse utilisée, les résultats obtenus peuvent être sensiblement différents: rendement et qualité du syngaz, nature et quantité de goudrons ...

Le chapitre suivant fera état des résultats obtenus lors de la gazéification du *Miscanthus X giganteus*.

Chapitre III

Gazéification du Miscanthus X giganteus

3.1 Introduction

Ce chapitre décrit tout d'abord l'ensemble des éléments du réacteur pilote de gazéification mis au point et installé à l'Université de Teramo (Italie) sous la responsabilité du Professeur Sergio Rapagnà.

Par la suite nous présenterons l'ensemble des résultats obtenus à partir des différentes expériences de gazéification du MXG et l'influence des conditions générales (température, granulométrie et catalyseurs) sur ces résultats. Deux campagnes d'expérimentation ont été réalisées respectivement en 2007 et en 2008. Enfin les catalyseurs ont été caractérisés par DRX et par MEB afin d'établir leur comportement en gazéification.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 Réacteur à lit fluidisé

Le système expérimental a pour objet de permettre la gazéification, à haute température et en présence de vapeur d'eau, du miscanthus dans un réacteur à lit fluidisé représenté sur la Figure 16. Ce système, conçu par l'équipe du Professeur Sergio Rapagnà, permet un traitement en continu de la biomasse [71,87,94].

La charge est entraînée par une vis d'Archimède dans un système d'alimentation continue. Les granulés sont ainsi amenés au travers d'un tube jusqu'au cœur du réacteur, en acier de 60mm de diamètre interne. Le chauffage du réacteur est assuré par un four tubulaire électrique à quatre zones chauffantes, ce qui permet une température homogène le long du réacteur.

L'atmosphère du réacteur est régulée par un débit d'azote (16l/mn), qui est introduit par la partie inférieure du réacteur pour permettre la fluidisation de la charge. La vapeur d'eau est générée par un second réacteur, chauffé à 500°C et alimenté en eau à l'aide d'une pompe péristaltique. Elle est ensuite injectée dans le réacteur à lit fluidisé par la partie inférieure.

Les gaz formés passent dans un cyclone (qui permet d'éliminer les envols de particules), puis à travers un filtre en céramique, afin de nettoyer toutes les envolées (charbon, cendres et catalyseur).

Ces gaz sont ensuite refroidis par un système de trois condenseurs : le premier à eau et les deux autres au diéthylène glycol à 0°C. Il permet la récupération de l'eau et des goudrons. Un deuxième système de piégeage est installé en parallèle, par l'intermédiaire d'un split qui permet de dériver une partie de ces gaz dans une série de trois flacons bulleurs contenant de

l'isopropanol, ce qui permettra de solubiliser les condensats. Débarrassés de l'eau et des goudrons, les gaz sont ensuite analysés en continu.

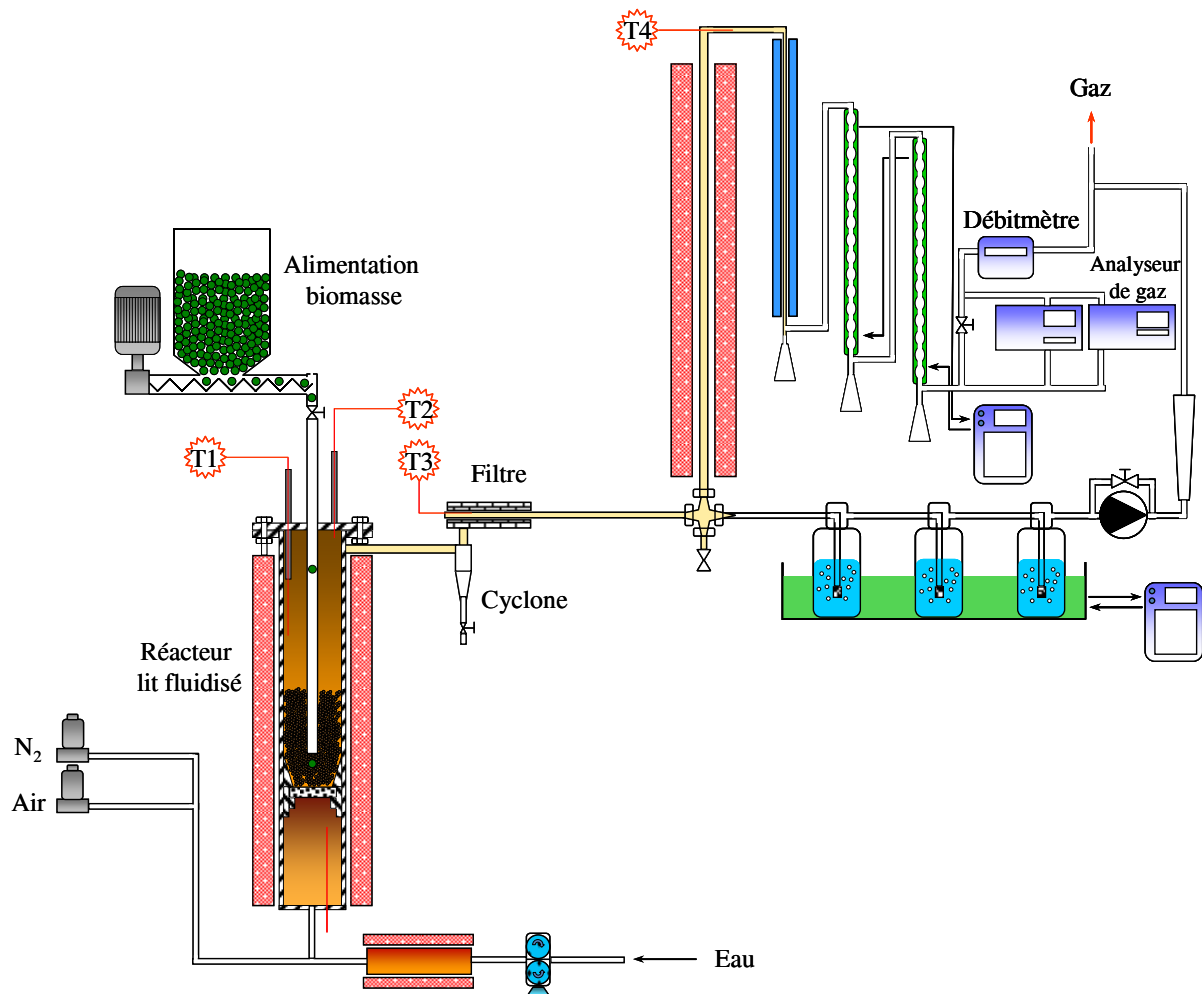


Figure 16: Dispositif expérimental

3.2.2 Analyses de gaz

La quantité de gaz produite est mesurée à l'aide d'un compteur de gaz volumétrique. Six gaz sont analysés continuellement par quatre analyseurs de type ABB gas analyser (series AO2000) :

➤ Le photomètre URAS 14 mesure les concentrations en CO, CO₂ et CH₄ par absorption infrarouge non dispersif d'une gamme de longueur d'onde de 2.5 à 8μm. Ce détecteur offre une sensibilité optimale de 0 à 10ppm pour CO, de 0 à 5ppm pour CO₂ et de 0 à 50ppm pour CH₄.

➤ Le photomètre Limas 11 mesure la concentration en H₂S par ultraviolet et dans une gamme spectrale de 200 à 600nm. Il est particulièrement fiable en raison de sa grande stabilité, qui est basée sur le principe de traitement du signal. Ainsi, le Limas 11 n'est pas affecté par une contamination éventuelle dans les cellules. Ce détecteur offre une sensibilité de 0 à 25ppm pour H₂S.

Afin d'éviter toute interférence avec l'analyseur, l'ammoniac est piégé par une solution d'acide sulfurique concentrée suivant la réaction (3-1).



➤ L'analyseur CALDOS 17 mesure la concentration en H₂, le principe est basé sur les différences de conductivité thermique entre les gaz. Les composants individuels du gaz sont analysés quantitativement dans un mélange binaire ou quasi-binaire en fonction de leur conductivité thermique. La réponse est donnée grâce à un capteur en silicium, dans des faibles gammes de mesures et dans un temps rapide. Ce détecteur offre une sensibilité de 0 à 0.3%vol dans l'azote ou dans l'air.

➤ L'analyseur ULTRAMAT 6 mesure la concentration en NH₃ par infrarouge. L'utilisation de coupleurs optiques et l'utilisation facultative de filtres optiques pour augmenter la sélectivité permettent à l'analyseur d'être utilisé pour des mélanges de gaz. Cela garantit aussi la mesure des concentrations plus faibles et inférieures aux limites de détection.

3.3 Paramètres étudiés

Dans la littérature, les paramètres d'études de la gazéification sont très variés : nature de la biomasse, sa forme, le catalyseur, le rapport biomasse/eau, la température, le type de réacteur... [95,96,97,98]. Notre étude portera plus spécifiquement sur trois paramètres qui nous paraissent déterminants (la température, la granulométrie du MXG et le catalyseur), les autres paramètres seront préalablement fixés.

3.3.1 La température

Le choix de la température est capital dans la gazéification. Ainsi les rendements en hydrogène, monoxyde de carbone et hydrocarbures gazeux évoluent à haute température à

partir de 700°C, contrairement aux goudrons, au dioxyde de carbone et à l'eau qui évoluent peu en proportion [45]. Par conséquent nous avons choisi des températures de gazéification de 800°C et de 900°C.

La température est mesurée au niveau de quatre thermocouples installés au sein du système (Figure 16), le réacteur (T1), la tête du réacteur (T2), le filtre céramique (T3) et en tête de la première colonne de refroidissement (T4). La température de gazéification sera déterminée par la température du réacteur (T1) pris dans le lit fluidisé. L'expérience est commencée dès la stabilisation des quatre températures.

Les consignes de températures s'organisent comme suit: lorsque T1 est à 800°C, T2, T3 et T4 sont respectivement à 755°C, 333°C et à 200°C. Enfin, lorsque T1 est à 900°C, T2, T3 et T4 sont respectivement à 850°C, 360°C et à 210°C.

3.3.2 Les catalyseurs

La nécessité d'une part d'avoir un bon rendement en syngaz et d'autre part d'avoir un gaz propre nous conduit à l'utilisation de catalyseurs comme l'olivine, souvent employée en gazéification (voir chapitre II) [37,71,87,94,99,100,101,102].

Le terme "olivine" a été utilisé pour la première fois par J. Werner en 1790 pour désigner le minéral du même nom, en raison de sa couleur vert olive.

On désigne sous le nom d'olivines ou périclites un groupe de minéraux dont la composition est celle d'un silicate de magnésium et de fer, qui appartient à une famille de solutions solides continues dont les configurations extrêmes sont d'une part la forstérite, avec un pôle magnésien de composition Mg_2SiO_4 , et d'autre part la fayalite, avec un pôle ferreux de composition Fe_2SiO_4 . Globalement, la composition chimique de l'olivine peut s'écrire sous la forme $(Mg,Fe)_2SiO_4$.

Ainsi, avec une température de frittage de 1450°C et une température de fusion de 1665-1743°C (l'olivine pure fond à 1910°C), l'olivine présente d'excellentes qualités réfractaires.

L'ajout de nickel à l'olivine permettra d'améliorer les performances de ce dernier. Le Ni-olivine présente d'excellents sites actifs (nickel métallique) permettant d'envisager la diminution des goudrons et la modification du rapport H_2/CO , en particulier par une conversion plus importante du CO (réaction du gaz à l'eau).

Les catalyseurs (olivine et Ni-olivine) ont été formulés par l'équipe du Professeur Alain Kiennemann de l'Ecole de Chimie et Physique des Matériaux de Strasbourg [61]. Ainsi, le Ni/olivine a été préparé par imprégnation de l'olivine brute par une solution aqueuse de nitrate de nickel. Le sel est dissout dans l'eau, puis l'échantillon est séché durant une nuit à 110°C puis calciné sous air à 1100°C. La calcination a été réalisée selon le même programme de température que pour l'olivine seule, comportant une montée de 20°C jusqu'à la température désirée avec une pente de 3°C.mn⁻¹ suivie d'un palier de 4 heures à 1100°C. Le réacteur est chargé de 3 Kg de catalyseur pour chaque cycle de gazéification.

3.3.3 Influence de la granulométrie sur le débit gazeux

Lors de la récolte, le miscanthus est broyé en poudre puis stocké. Pourtant sa forme poudreuse ne permet pas de l'utiliser du fait de sa forte dispersion. Par conséquent une étape de granulation doit être pratiquée. Ainsi le MXG est pressé en granulé de 6 et de 8mm de diamètre et d'une longueur de 1 à 2cm lors de nos essais.

Nous avons donc réalisé des expériences sur deux tailles différentes de granulés. Cette étude paramétrique, permet de prévoir quelle dimension de granulés pourrait être employée de manière optimisée [103,104,105].

Les Figures 17 et 18 représentent l'évolution des gaz (H₂, CO₂, CO, et CH₄) en présence d'olivine.

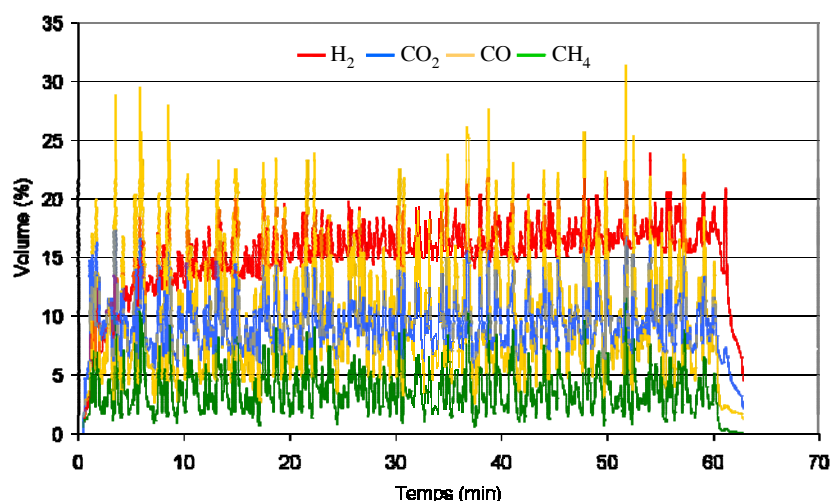


Figure 17: Gazéification de granulés de 8mm de diamètre à 815°C

L'observation des courbes révèle un débit fluctuant pour les granulés de 8mm avec des variations de 20% pour l'hydrogène et de 30% pour le monoxyde de carbone. Ces variations sont dues au système d'alimentation. En effet, les granulés sont écrasés par la vis d'Archimède, créant ainsi des particules de tailles variables et de la poudre de miscanthus. Le débit n'est donc pas régulier et provoque ces variations dans le volume des gaz. Par conséquent ces granulés conduisent à un problème de quantification des gaz libérés mais également de la masse de biomasse introduite dans le réacteur. En revanche les granulés de 6mm de diamètre présentent une allure de courbe relativement stable avec des variations de l'ordre de 2% pour l'hydrogène et de 5% pour le monoxyde de carbone.

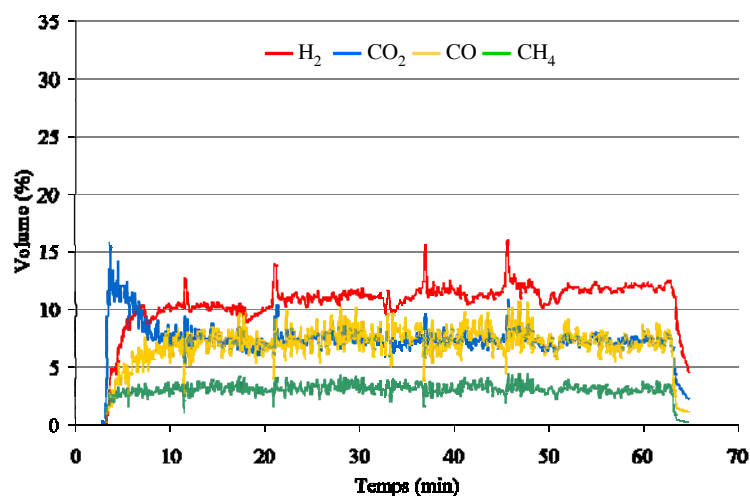


Figure 18: Gazéification de granulés de 6mm de diamètre à 800°C

3.4 Protocole expérimental

Des granulés de Miscanthus X giganteus de 8mm (première campagne d'essais) ou de 6mm (deuxième campagne) de diamètre ont été successivement utilisés. Le réacteur est nourri en continu par un rapport eau/biomasse de 1 avec un débit de biomasse de 8g/mn, lorsque la température du réacteur est stabilisée à la valeur souhaitée (800 et 900°C).

Le volume de gaz est déterminé par un débitmètre massique et les condensats sont récupérés puis pesés en fin d'expérience. La gazéification terminée, le résidu carboné est brûlé sous air, la mesure de la quantité de CO₂ et de CO produite par la combustion permet de déterminer la quantité de résidu carboné formée et restant confinée dans le réacteur.

3.5 Gazéification du Miscanthus X giganteus

Deux séries d'expériences ont été menées.

La première campagne consiste en la gazéification de granulés de MXG de 8mm de diamètre à 815, 860 et 880°C avec de l'olivine.

La deuxième campagne a permis de gazéifier des granulés de 6mm de diamètre à 800 et 900°C avec de l'olivine et du Ni-olivine. Au cours de cette seconde série un nouveau système de récupération de goudrons a été testé (voir partie expérimentale).

Afin de faciliter la compréhension, un nom a été attribué à chaque expérience, basé sur la température et le catalyseur utilisés : l'expérience avec l'olivine à 800 et 900°C est appelée GazOli800 et GazOli900 et en présence de NiO; GazOliNi800 et GazOliNi900.

3.5.1 Bilan matière de la première série d'expériences (2007)

Dans tous les cas, la gazéification du Miscanthus X giganteus conduit à l'obtention d'un mélange gazeux, d'un solide (charbon) et d'un condensat (goudrons et eau). Le Tableau VI rassemble les pourcentages de ces différentes fractions obtenues.

Dans ce tableau nous présentons les résultats obtenus avec trois températures en présence d'olivine sur des granulés de 8mm de diamètre de miscanthus.

Tableau VI: Bilan matière de la première série d'expérience

	Température		
	815°C	860°C	880°C
Débit de biomasse (g/mn)	7,7	7,6	6,9
% Condensat	52,5	44,0	46,3
% Charbon	3,6	3,3	2,7
% Gaz	41,5	48,8	46,9
% Cendres	1,2	1,2	1,2
% de perte	1,7	3,7	4,1
Volume gaz (Nm ³ /kg daf)	1,0	1,2	1,2

En premier lieu, le rendement en gaz de 1Nm³/kg daf (dry ash free) à 815°C augmente avec la température, parallèlement à une diminution de la quantité de condensat et de charbon.

Ensuite, la somme de ces différentes fractions nous permet d'établir le bilan matière, déterminé dans toutes les expériences avec un pourcentage de perte par rapport à 100%.

Le débit de biomasse est fluctuant, cela est dû au dimensionnement des granulés de MXG. Le granulé est broyé dans le système d'alimentation, donnant un mélange de poudre et des morceaux de MXG de différentes tailles.

Cette première campagne d'analyse a permis de mettre en évidence la problématique liée aux choix des paramètres. Par conséquent de nouvelles conditions opératoires sont mises en place dans la deuxième série d'expérience. Tout d'abord, la granulométrie est changée avec des granulés de 6mm au lieu de 8mm qui sont trop gros. Cette nouvelle taille de granulé devrait améliorer le débit de biomasse. Ensuite, la température a été modifiée, notre choix étant porté à des températures de 800 et 900°C. Enfin un nouveau catalyseur (Ni-olivine) a été utilisé, afin de comparer ses performances à celles de l'olivine.

3.5.2 Bilan matière de la deuxième série d'expérience (2008)

Nous rappelons que dans cette deuxième campagne d'expériences, un nouveau système de récupération des goudrons a été utilisé en parallèle au système de condensation précédemment utilisé. Ce nouveau système est décrit dans le chapitre IV.

Le Tableau VII rassemble les principaux résultats obtenus dans nos expériences, en terme de bilan matière.

Tableau VII: Bilan matière de la deuxième série d'expérience

	Olivine		Ni-Olivine	
	800°C	900°C	800°C	900°C
Débit de biomasse (g/mn)	8	8	8	8
% Condensat	48,9	39,9	38,5	40,5
% Charbon	4,3	2,2	4,6	/
% Gaz	38,0	53,6	59,2	55,7
% Cendres	1,2	1,2	1,2	1,2
% de perte	7,6	3,0	3,6	/
Volume gaz (Nm ³ /kg daf)	1,0	1,6	1,9	1,7

✓ Un des résultats les plus importants concerne le rendement en volume gazeux qui est déterminé par rapport à la masse de biomasse, exemptée de l'eau et des cendres. On constate une augmentation importante du volume global passant de $1,0\text{Nm}^3/\text{kg daf}$ à $1,6\text{Nm}^3/\text{kg daf}$

✓ Par ailleurs, en présence d'olivine, l'augmentation de la température se traduit par une diminution de 9% des condensats et de 2,1% des charbons en faveur d'une élévation de 15,6% des gaz. Ces effets dus à la température confirment ceux obtenus lors de la première série d'expériences.

✓ Par la suite, on peut noter des différences significatives entre les résultats, dues aux effets des catalyseurs. Entre les expériences GazOli800 et GazoliNi800, on relève une réduction de 10,4% des condensats, et une quantité de charbon similaire. Le pourcentage des gaz présente une élévation de 21,2%, se traduisant par une augmentation du volume gazeux allant jusque $1,9\text{Nm}^3/\text{kg daf}$. Ainsi, à 800°C le Ni-olivine donne des résultats largement supérieurs à ceux obtenus avec l'olivine seule.

✓ Toutefois, dans le cas du Ni-olivine à 900°C , on note une augmentation de 2% des condensats, une diminution de 3,5% des gaz ainsi qu'une réduction du volume gazeux à $1,7\text{Nm}^3/\text{kg daf}$ par rapport au Ni-olivine à 800°C .

✓ Enfin, on peut rappeler le fait que la nouvelle configuration des granulés a permis d'obtenir un débit régulier de 8g/mn de MXG, ce qui montre l'importance de la granulométrie pour un fonctionnement correct en chargement continu.

3.5.3 Evolution de la composition de la phase gazeuse

On ne détaillera ici que les résultats obtenus lors de la deuxième campagne de mesures. L'évolution des gaz formée durant la première série d'essais est donnée en annexe II.

Les résultats présentés sur la Figure 19 concernent les six gaz analysés : H_2S , H_2 , CO_2 , CO , CH_4 et NH_3 pour les deux catalyseurs utilisés à 800 et 900°C .

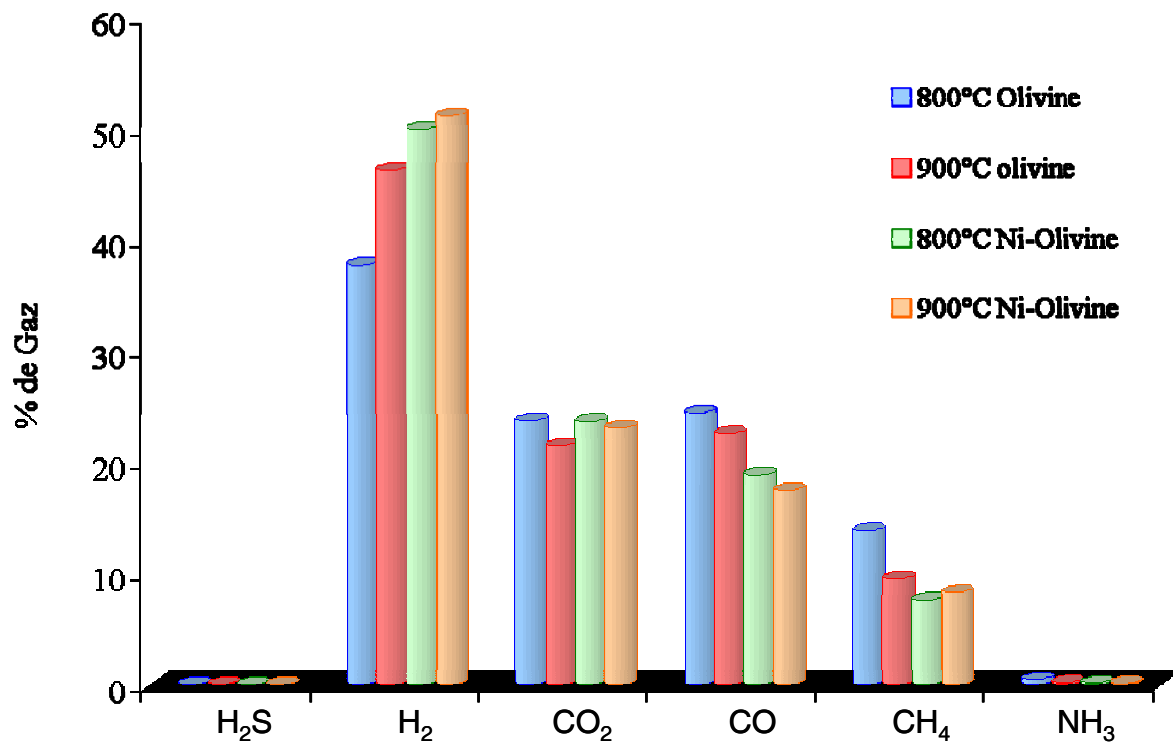


Figure 19: Evolution des gaz

Les résultats présentés induisent les commentaires suivants :

✓ On rappelle que H₂ représente l'objectif principal dans la production du syngaz. Son rendement est déterminant pour évaluer la bonne conduite de la gazéification et l'efficacité des catalyseurs. Ainsi, dans le cas de l'olivine, il passe de 37,6% à 800°C (Gazoli800) à 46,2% à 900°C (GazOli900). Avec le Ni-olivine (GazOiliNi800) le rendement en H₂ est amélioré (50%) toutefois sans variation importante lorsqu'on passe à 900°C (51%, GazOiliNi900).

✓ De son côté, le CO décroît sous l'effet de la température, de 24,3% à 800°C à 22,6% à 900°C avec l'olivine. L'utilisation du Ni-olivine permet de le réduire à 18,8% et à 17,4% sous l'effet de la température.

✓ De manière générale, on note une certaine stabilité de la quantité de CO₂ produites quelle que soit l'expérience: 23,6% (GazOli800), 21,5% (GazOli900). Le Ni-olivine n'apporte pas de grand changement à ces résultats. Ainsi, la quantité de CO₂ produite paraît

peu sensible aux modifications de température et du catalyseur, contrairement à celles de H_2 , CO et CH_4 .

✓ Le CH_4 diminue lorsque la température augmente en présence d'olivine. Avec le Ni-olivine la perte est plus importante à $800^\circ C$, néanmoins l'augmentation de la température a peu d'effet avec ce catalyseur.

✓ H_2S et NH_3 sont toujours présent en très faibles quantités ($H_2S < 0.05\%$ et $NH_3 < 0,5\%$). Cependant on peut noter une réduction de leur quantité sous l'effet de la température mais également avec l'utilisation du Ni-olivine. Il est probable que la diminution de ces gaz soit liée à la formation de N_2 et COS. Cette faible quantité est également due à un faible taux de soufre et d'azote élémentaire dans le miscanthus ($S \approx 0.06\%$ et $N \approx 0,44\%$).

3.5.4 Evolution de l'hydrogène en fonction du temps

La Figure 20 représente la production d' H_2 en fonction du temps pour chaque essai de la deuxième série d'expérience.

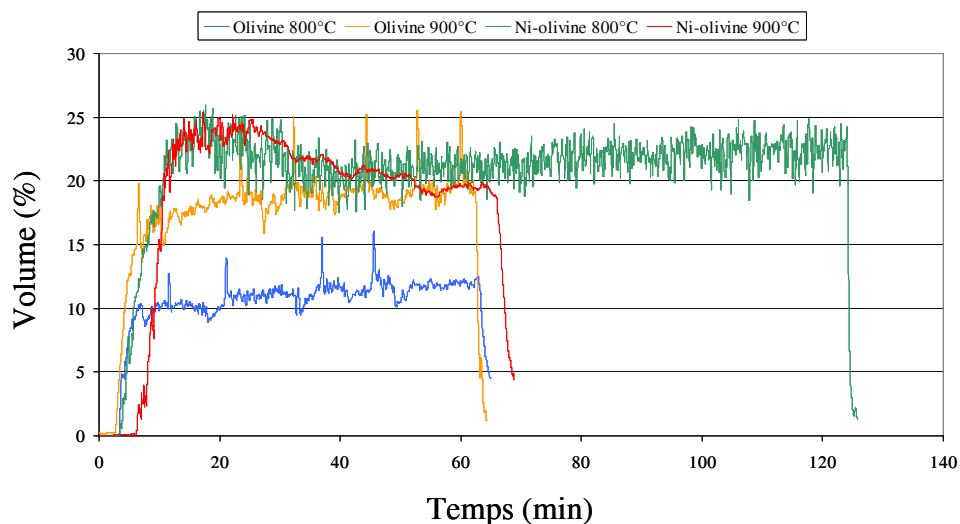


Figure 20: Evolution de l'hydrogène

Les courbes représentées sur la Figure 20 décrivent l'évolution de l'hydrogène, durant nos différents essais.

L'allure de ces courbes nous montre l'effet positif de la température sur la gazéification du miscanthus mais également l'effet du catalyseur.

L'expérience GazOliNi800 a duré 2 heures, afin de tester le vieillissement du catalyseur dans nos limites de fonctionnement (c'est-à-dire un temps maximum de 120 minutes). Le volume d'hydrogène reste constant pendant la durée du test malgré des fluctuations qui restent faibles.

On peut noter le fait que lors d'un deuxième essai 24 heures après, le Ni-olivine (GazOliNi800) a perdu une partie de son efficacité, montrant la même activité que l'olivine seule.

En revanche l'activité du Ni-olivine à 900°C (GazOliNi900) décroît dans un premier temps au bout de 25 minutes et tend ensuite à se stabiliser avec une activité similaire à celle de l'olivine seule (GazOli900), correspondant, peut-être à une désactivation progressive du NiO.

3.5.5 Evaluation de la consommation d'eau

L'évaluation de la consommation d'eau durant le processus de gazéification est un facteur important qui nous permet d'une part de quantifier la réactivité de l'eau et d'autre part d'estimer la quantité d'hydrogène supplémentaire pouvant être produite via cette réactivité.

De manière très simple nous avons calculé cette consommation par la mesure de la différence entre la quantité de vapeur d'eau introduite et la quantité de condensat récupérée. Ces valeurs tiennent compte de l'humidité du MXG (9,4%). Les résultats sont présentés dans le Tableau VIII, et sont exprimés en pourcentage d'eau consommé par rapport à la quantité d'eau introduite.

Tableau VIII: Consommation d'eau

	<u>Consommation d'eau (%)</u>
GazOli800	10
GazOli900	27
GazOliNi800	30
GazOliNi900	28

On note une augmentation de la consommation d'eau avec la température, entre les tests GazOli800 et GazOli900, ainsi que sous l'effet de NiO sur l'olivine entre GazOli800 et GazOliNi800. On observe également une consommation similaire d'eau pour les deux réactions effectuées à 900°C (GazOli900 et GazOliNi900), ce qui confirme une modification de l'activité du Ni-olivine. De manière globale, on peut conclure d'après ces résultats, une excellente réactivité de l'eau, avec un effet significatif du Ni-olivine à 800°C accompagné d'un effet positif de la température entre 800 et 900°C.

3.5.6 Comparaison des résultats du MXG avec d'autres biomasses

Nous avons comparé les résultats obtenus avec le miscanthus, avec ceux trouvés dans la littérature sur d'autres composés: coques d'amande [71,107], paille, sciure de pin [91] et noyaux d'abricot [90].

Le Tableau IX regroupe les résultats pour ces différentes biomasses où sont comparés la composition (éléments, cendre et humidité), les conditions de gazéification (température, catalyseur, lit et le rapport eau/biomasse) et enfin les rendements en gaz.

Tableau IX: Gazéification de plusieurs biomasses

	MXG	MXG	Coque d'amande	Coque d'amande	Coque d'amande	Paille	Sciure de pin	Noyaux d'abricots	Noyaux d'abricots
%C	48,7	48,7	45,3	46,6	46,6	43,3	50,3	44,4	44,4
%O	42,5	42,5	38,5	38,7	38,7	50,3	42,6	49,5	49,5
%H	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,6	6,7	5,7	5,7
%N	0,5	0,5				0,6	0,2	0,4	0,4
Cendre %	2,76		1,16	1,16	1,16	1,62	0,34	0,17	0,17
Humidité %	9,4		8,84	7,9	7,9	9,8	5,01	8,52	8,52
Température °C	800	800	830	770	770	800	800	800	800
Eau/Biomasse	1,1	1,1	1,2	1	1	0,6	0,6	1	1
Catalyseur	olivine	Ni-olivine	alumine	olivine	dolomite	olivine	olivine	olivine	dolomite
Lit	fluidisé	fluidisé	fluidisé	fluidisé	fluidisé	fixe	fixe	fixe	fixe
%gaz biomasse+eau	38	59,2						46,7	61,33
%gaz biomasse	84,15	132				96	97		
Volume gaz Nm ³ /kg	1,04	1,93	1,05	1,7	1,9				
H ₂ %	37,6	49,8	39	52,2	55,5	42	36	62,9	66,74
CO %	24,3	18,8	48	23	24	37	35	13,31	15,7

Parmi les biomasses proposées, le miscanthus présente le plus fort taux de cendre et d'humidité. Suivant les conditions de gazéification, le miscanthus montre de bons résultats, malgré un rendement en gaz légèrement inférieur aux autres biomasses.

Néanmoins il est à noter que le miscanthus est utilisé avec une taille de 6mm de diamètre, alors que les échantillons de coques d'amande utilisés sont inférieures à 0,35mm de diamètre, ceux de la paille et de la sciure de pin sont inférieures à 0,45mm et une taille inférieure à 0,42mm pour les noyaux d'abricots. On peut en déduire l'importance de la granulométrie des échantillons, qui doit encore être optimisée dans le cas du MXG, en particulier pour avoir un temps et une surface de contact avec la vapeur d'eau satisfaisants.

Pour conclure sur cette partie, nous pouvons affirmer que le miscanthus est un bon candidat pour la gazéification et présente de bon rendement en gaz qui sont de meilleure qualité en présence de Ni-olivine.

Néanmoins les résultats ont montré des anomalies de comportement du Ni-olivine, pouvant être mieux expliqués par une analyse structurelle des catalyseurs avant et après utilisation.

3.6 Analyse des catalyseurs

Les catalyseurs ont été analysés par différentes techniques physico-chimique: la porosimétrie à mercure, la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) à l'IUT de Moselle Est, au sein du département Sciences et Génie des Matériaux (SGM) de Forbach, afin de suivre leur évolution après la gazéification.

3.6.1 Présentation des techniques

3.6.1.1 Porosimétrie à mercure

La porosimétrie au mercure est l'une des techniques les plus adaptées pour déterminer de manière quantitative et qualitative la structure poreuse des solides.

Elle est basée sur la mesure de la quantité de mercure qui peut être insérée dans les pores d'un solide à différentes pressions (intrusion de mercure). La pression varie en fonction du diamètre des pores, la forme et de la complexité du réseau de pores.

Le porosimètre utilisé est un porosimètre au mercure AUTOPORE IV 9500, l'échantillon est placé dans un pénétrromètre à poudre. Ensuite on réalise un cycle Basse Pression / Haute Pression sur une large gamme pour obtenir un spectre permettant un balayage de tous les diamètres de pores existants.

Le principe de la mesure est le suivant :

$$D = \frac{1}{p} \cdot 4 \cdot \gamma \cdot \cos(\psi) \quad (2-2)$$

D : diamètre d'ouverture du pore avec comme hypothèse un pore cylindrique (diamètre unique en théorie).

P : pression de mercure générée par l'appareil, dont la valeur évolue progressivement et inversement à la taille des pores.

γ : force ou tension interfaciale (adhérence entre le mercure et la matière où il est en contact).

ψ : Angle entre la goutte de mercure et la surface plane de l'échantillon.

3.6.1.2 Diffraction des Rayons X (DRX)

La théorie a été élaborée concomitamment par W.L. Bragg et G.Wulff : on l'appelle la relation de Wulff-Bragg.

$$\sin(\theta) = \frac{n\lambda}{2d_{(h,k,l)}} \quad (2-3)$$

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plans réticulaires (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg.

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre ($K\alpha$). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction,

de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi angle au sommet 2θ

Le diffractomètre utilisé est un D8 X-ray diffractometer advance de Bruker. Le rayon x est produit par une anticathode de cuivre ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$, $U=40\text{kV}$, $I=40\text{mA}$), les mesures sont relevées en 2θ de 20° à 120° avec un incrément de $0,01^\circ$ et une vitesse de scan de $0,1\text{ sec/step}$. L'ouverture de fenêtre est de 20mm , le porte échantillon tourne à 15tr/mn . La largeur de fente du détecteur est de 8mm avec un filtre de Nickel.

3.6.1.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique (i.e. son grossissement) est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à $0,2\text{ }\mu\text{m}$ ne peut être observé. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet d'augmenter le grossissement.

Le MEB est une technique de microscopie électronique de pointe s'appuyant sur le principe des interactions électrons-matière, capables de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon. Le principe se base sur un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en 3 dimensions de la surface.

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions, des électrons rétrodiffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet.

Un détecteur de rayons X (EDX) permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome.

L'appareil utilisé est un Microscope électronique à balayage JEOL JSM6390 équipé d'un canon Bruker ajustable de $0,5$ à 30 kV .

3.6.2 Etude du comportement des catalyseurs

Les méthodes analytiques que nous avons utilisé concerne essentiellement à l'analyse du Ni-olivine afin de nous permettre de mieux comprendre son comportement, l'olivine nous servant de référence.

La contrainte majeure d'un catalyseur lors de la gazéification est le changement de structure, surtout si ce changement n'est pas réversible. Afin d'étudier ces modifications dues à la gazéification, les catalyseurs Ni-olivine ont été analysés avant et après régénération. Ils ont été régénérés dans un four à 1000°C pendant 30 minutes afin d'éliminer tout le carbone.

3.6.2.1 Analyse par porosimétrie à mercure

La distribution poreuse de l'olivine et du Ni-olivine est présentée sur la Figure 21. L'analyse est répétée deux fois afin de la valider.

Les deux courbes dans le cas de l'olivine se superposent entre elles, de même pour les deux courbes du Ni-olivine, ce qui montre la fiabilité de l'analyse. La distribution de taille des pores des deux catalyseurs présente une configuration des porosités comparables.

On distingue un pic principal pour les mésopores vers 500Å pour l'olivine et vers 2500Å pour le Ni-olivine. Les rayons de pores du Ni-olivine sont plus faibles que pour l'olivine et moins nombreux. On peut en déduire que le NiO s'est déposé dans les plus petits pores de l'olivine créant ainsi des pores plus larges, identifié dans le domaine des macropores.

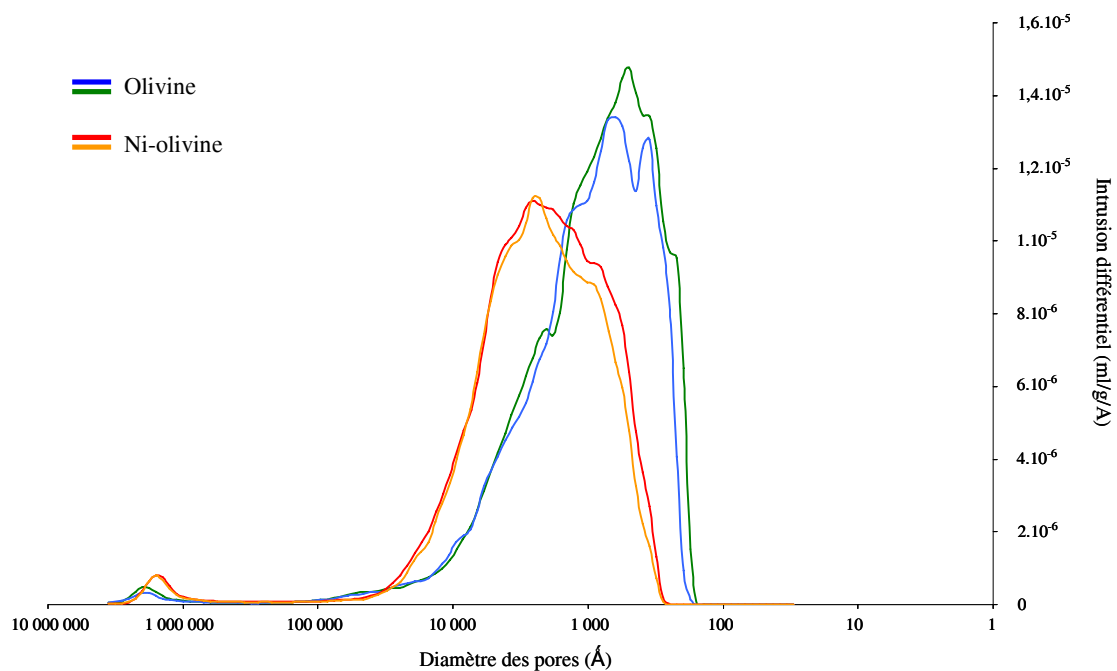


Figure 21: Distribution des pores de l'olivine et Ni-olivine par intrusion de mercure

La Figure 22 présente la distribution poreuse du Ni-olivine régénéré (R) et non régénéré (NR).

On constate une diminution du nombre de pores du Ni-olivine NR. Cela peut être dû au carbone qui peut bloquer l'accès aux pores du catalyseur. Ceci est confirmé par les courbes du Ni-olivine R où nous avons une réduction de la distribution poreuse correspondant aux mêmes domaines de porosités.

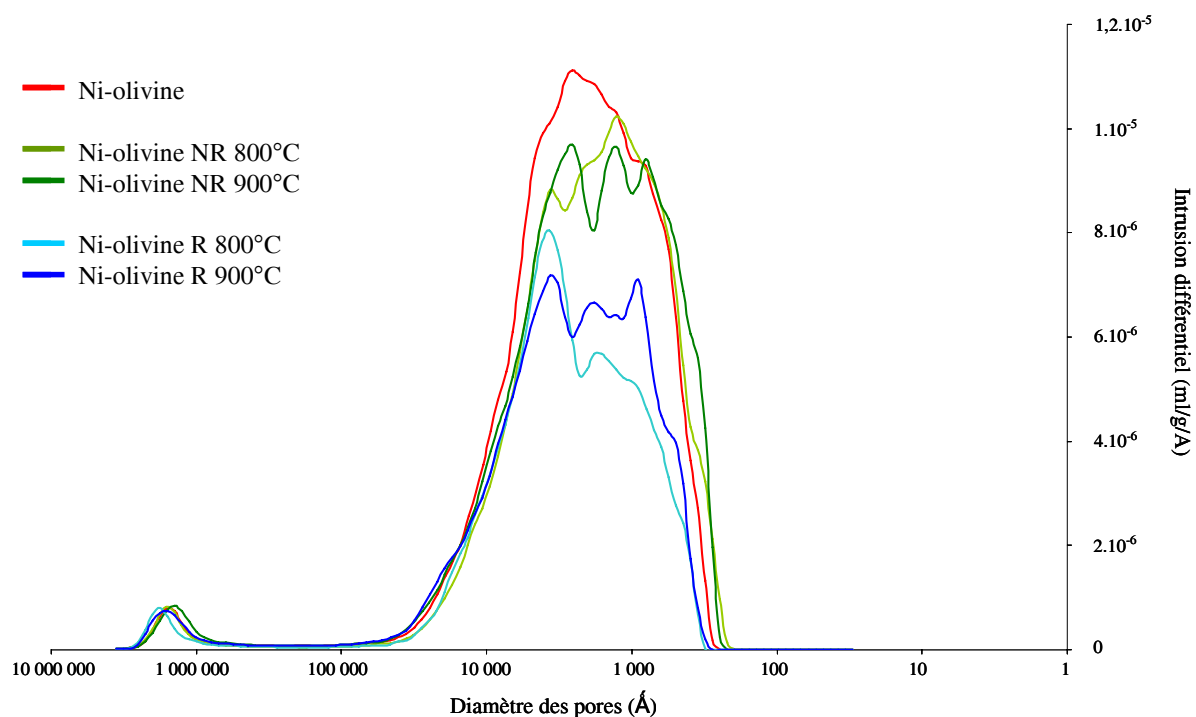


Figure 22: Distribution des pores du Ni-olivine R et NR par intrusion de mercure

Le Tableau X présente les valeurs de surfaces spécifiques de l'ensemble des catalyseurs analysés. Bien que les valeurs mesurées soient très proches, on peut noter que la surface spécifique du Ni-olivine diminue après la régénération.

Tableau X: Surface poreuse des catalyseurs

	Surface (m ² /g)
Olivine	1,5
Ni-olivine	1,3
Ni-olivine 800 R	0,8
Ni-olivine 900 R	0,9
Ni-olivine 800 NR	1,2
Ni-olivine 900 NR	1,2

La différence de surface entre le catalyseur Ni-olivine brut et R peut également être provoquée par une perte de NiO lors de la gazéification. De plus l'ampleur des frottements mécaniques au sein du réacteur peut entraîner un frittage du NiO, qui se désolidarise de la matrice d'olivine et tombe au fond du réacteur [106].

3.6.2.2 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Afin de distinguer les réflexions du NiO dans l'olivine, nous avons comparé les diffractogrammes de l'olivine et du Ni-olivine, représentés Figure 23.

En premier lieu, le diffractogramme de l'olivine apparaît très complexe au départ, avec la présence de nombreuses raies. L'olivine étant une roche naturelle, elle présente beaucoup de défauts ce qui explique cette complexité. Ces raies correspondent majoritairement au Mg_2SiO_4 , de type forstérite. En outre, on trouve des phases secondaires MgSiO_3 correspondant à l'enstatite (raie principale: $2\Theta = 28,2^\circ$). On détecte également les raies correspondant à l'oxyde de fer, essentiellement sous forme Fe_2O_3 (raies principales $2\Theta = 30,2^\circ$) [61, 106].

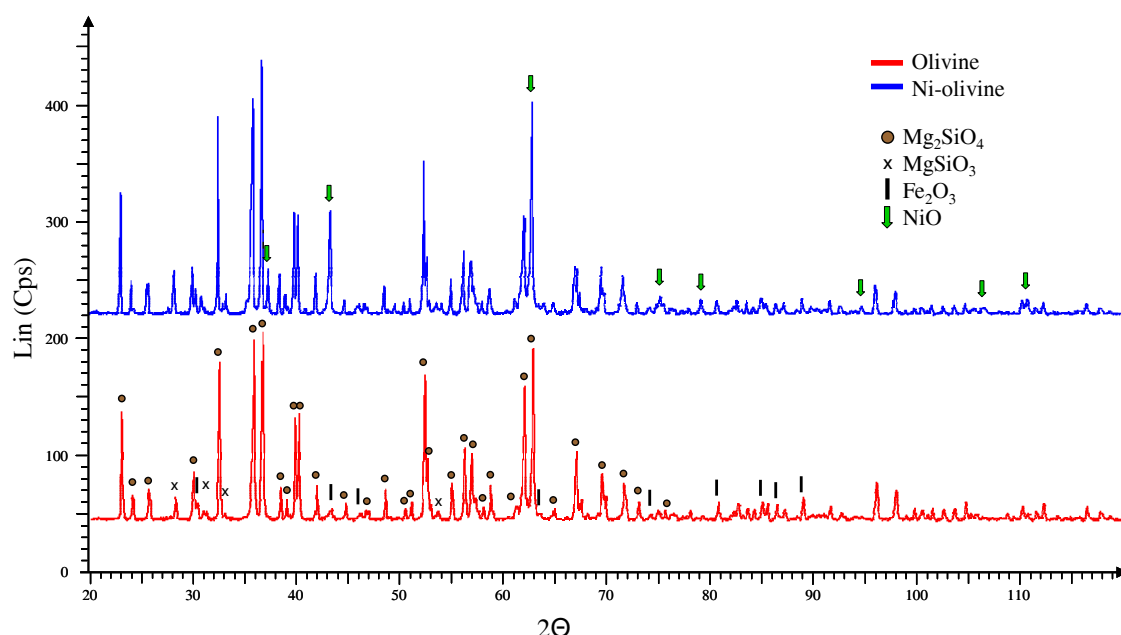


Figure 23: Diffractogramme de l'olivine et du Ni-olivine

En fait, dans l'olivine brute, le fer est sous deux formes : fer (II) dans la structure olivine et fer (III) sous forme d'oxydes en dehors de la structure olivine [106]. Après calcination de

l'olivine brute à 1100°C, nous avons essentiellement la présence de fer (III) caractérisé sous forme Fe_2O_3 .

Ensuite, le Ni-olivine étant supporté sur l'olivine, il présente les mêmes raies (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 et Fe_2O_3) que celui-ci. Toutefois, malgré cette complexité nous avons pu distinguer 8 raies correspondant à NiO. Parmi les 3 raies principales, traditionnellement utilisées par les cristallographes pour identifier NiO, 2 se superposent respectivement avec des raies attribuées à Fe_2O_3 ($2\theta = 43,1^\circ$) et à Mg_2SiO_4 ($2\theta = 62,7^\circ$) alors que la troisième est propre à NiO ($2\theta = 37,3^\circ$).

Une solution solide NiO-MgO est formée en surface des grains lors de la calcination à 1100°C. Une forte interaction Ni-support est ainsi créée [106]. La solution solide NiO-MgO n'est pas différenciable de NiO par DRX.

Les paramètres de l'ensemble des raies du NiO (indice de Miller) sont identifiés par les paramètres dans le Tableau XI.

Tableau XI: Indice de Miller de NiO

NiO				
d (Å)	Intensité	h	k	l
2,4218	668	1	1	1
2,0973	999	2	0	0
1,4830	462	2	2	0
1,2647	159	3	1	1
1,2109	117	2	2	2
1,0487	44	4	0	0
0,9623	48	3	3	1
0,9379	117	4	2	0

La Figure 24 présente les différences entre les diffractogrammes du Ni-olivine et du Ni-olivine non régénéré (NR) après les essais GazOliNi800 et GazOliNi900.

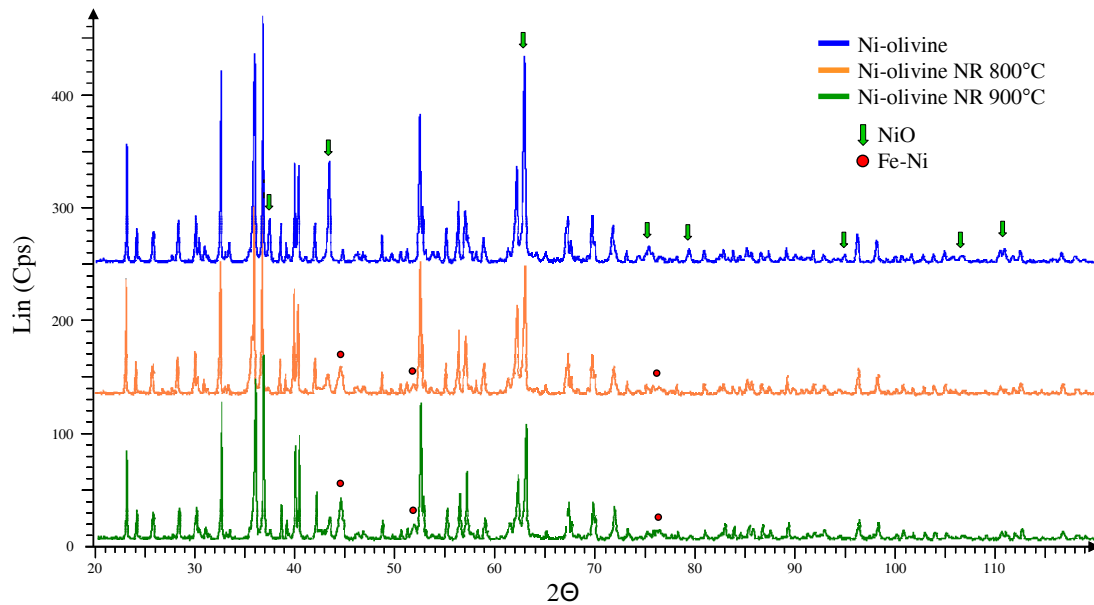


Figure 24: Diffractogramme du Ni-olivine et du Ni-olivine NR

On note immédiatement la diminution nette des intensités des deux raies principales ($2\theta = 43,1^\circ$ et $62,7^\circ$) correspondant également respectivement au Fe_2O_3 et au Mg_2SiO_4 . De plus, une faible intensité de la raie ($2\theta = 37,3^\circ$) est observée. Nous avons précisé que la présence de la phase NiO n'est pas différenciable de la solution solide NiO-MgO. NiO est plus difficile à réduire quand il est dans la solution solide NiO-MgO que lorsqu'il est « libre », ainsi, n'étant pas directement en contact avec l'atmosphère réductrice, il est plus difficile de le réduire (sans interaction avec une autre phase) et ceci d'autant plus que la concentration en Ni y est faible.

Nous pouvons également noter une diminution de la raie ($2\theta = 30,2^\circ$) de Fe_2O_3 , correspondant à une oxydation partielle de l'oxyde de fer. En conclusion, l'absence de NiO et la réduction partielle de Fe_2O_3 montrent des premières modifications structurales du catalyseur.

Dans un deuxième temps, on note l'apparition de trois nouvelles raies principales ($2\theta = 44,3^\circ$, $51,6^\circ$ et $75,6^\circ$). Ces nouvelles raies peuvent correspondre à une nouvelle structure, identifiée à un alliage Fe-Ni tel que Ni_3Fe par exemple.

Toutefois, la présence de Ni_3Fe peut amener à une controverse, puisque les raies de l'awaruite sont très proches des raies du Ni métal. Cependant, on peut se baser pour notre interprétation sur l'existence d'un décalage des raies Ni_3Fe sur la gauche par rapport au Ni métal, (Voir Chapitre V).

Finalement, La structure du Ni-olivine a subi des modifications structurelles sensibles lors de la gazéification, montrant en particulier la formation d'une structure formant un alliage Fe-Ni. Les raies principales de cette structure sont présentes sur les deux catalyseurs Ni-olivine NR avec une intensité plus élevée pour GazOliNi900.

Le Tableau XII présente les indices de Miller de l'awaruite.

Tableau XII: Indices de Miller du Ni_3Fe

Ni_3Fe				
d (Å)	Intensité	h	k	l
3,5450	5	1	0	0
2,5067	4	1	1	0
2,0467	999	1	1	1
1,7725	421	2	0	0
1,5854	2	2	1	0
1,4472	1	2	1	1
1,2534	163	2	2	0
1,1817	1	2	2	1
1,1210	1	3	1	0

Le catalyseur est par la suite régénéré dans un four à 1000°C pendant 1 heure sous air. Le diffractogramme du Ni-olivine R est présenté sur la Figure 25.

On note après régénération la présence des raies du NiO au détriment des raies correspondant à l'alliage Fe-Ni. Ce résultat semble indiquer que le catalyseur a retrouvé sa structure originale et qu'il peut être facilement régénéré. Toutefois, cet affirmation doit être nuancée par le fait qu'on observe une diminution des intensités des trois raies principales du NiO ($2\theta = 37,3^\circ, 43,1^\circ$ et $62,7^\circ$).

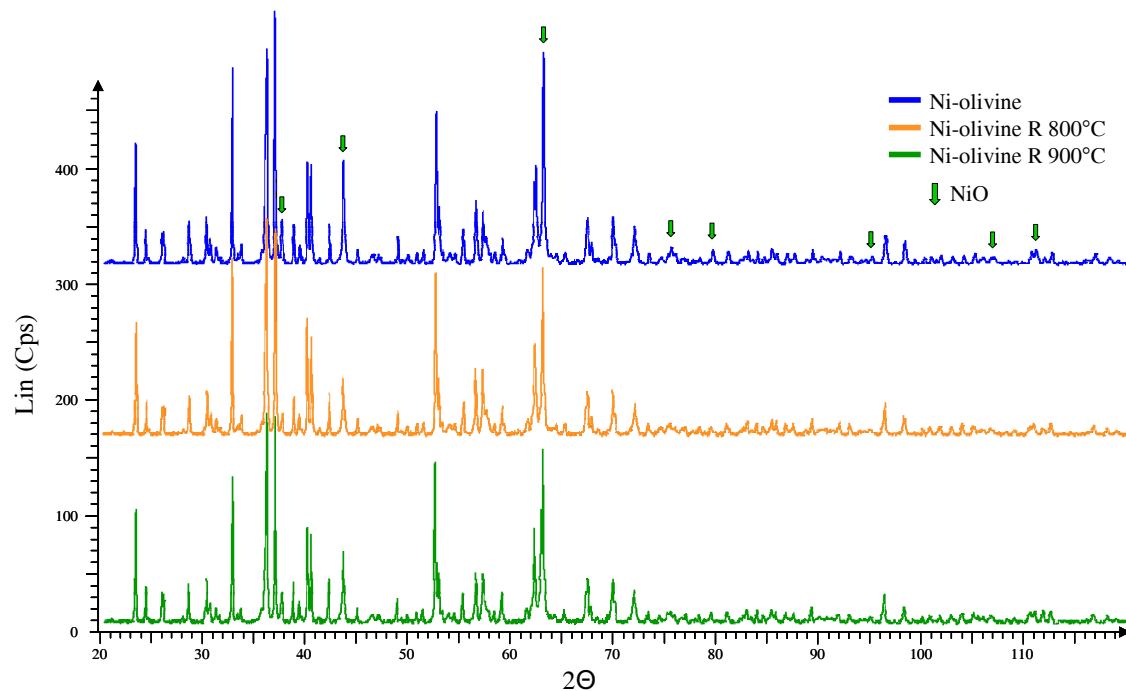


Figure 25: Diffractogramme du Ni-olivine et du Ni-olivine R

La diffraction des rayons X seule ne permet pas de confirmer de manière irréfutable les hypothèses avancées. Par conséquent, l'analyse MEB, couplée à une analyse EDX, nous a permis de mieux cerner les changements de structure du Ni-olivine et de nous permettre de mieux finaliser nos conclusions.

3.6.2.3 Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Après gazéification, les grains de Ni-olivine sont enrobés d'une résine époxy conductrice au cuivre puis sont poncés afin d'étudier les grains en coupe. Ensuite, pour permettre une analyse topographique et une analyse EDX, un dépôt de carbone est appliqué sur la surface de l'échantillon.

La Figure 26 représente l'image en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) du grain de Ni-olivine en coupe. Il permet de montrer les reliefs (sur les photos ES + ER) ainsi que la composition (sur la photo ER) du grain.

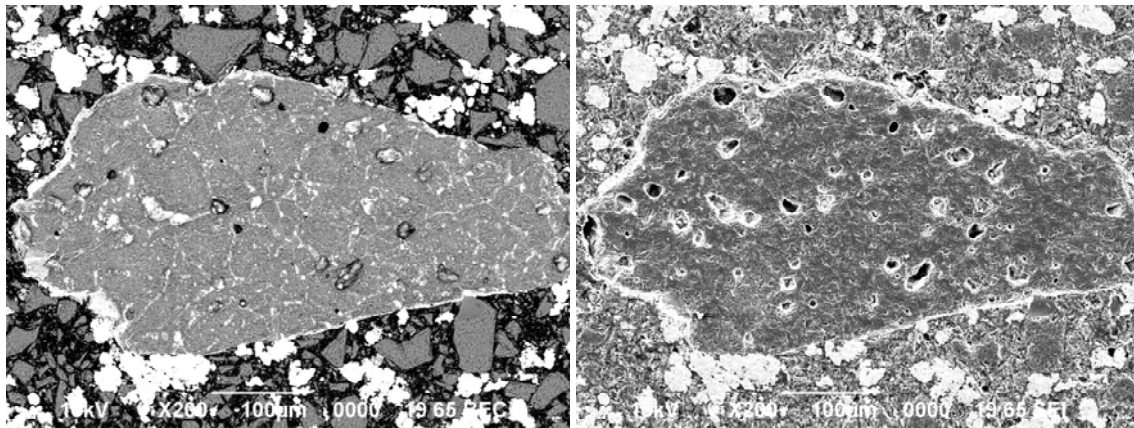


Figure 26: Photos (ER et ES) du Ni-olivine (x200)

Tout d'abord, on peut s'apercevoir que le grain n'est pas sphérique et que la surface n'est pas lisse. De plus, on peut voir que le dépôt de NiO en surface n'est pas homogène, montrant des épaisseurs variables autour du grain, qui sont confirmées sur la Figure 27 avec un zoom (x1000).

Ensuite, on peut noter la présence de nombreuses cavités de tailles variables en ES ainsi que des nervures en ER reliant chaque cavité entre elles jusqu'en surface.

L'agrandissement (x1000) de l'interface du grain en ES ainsi qu'un agrandissement (x 12000) présenté sur la Figure 27 montre plus de détails, notamment au niveau des particules de NiO.

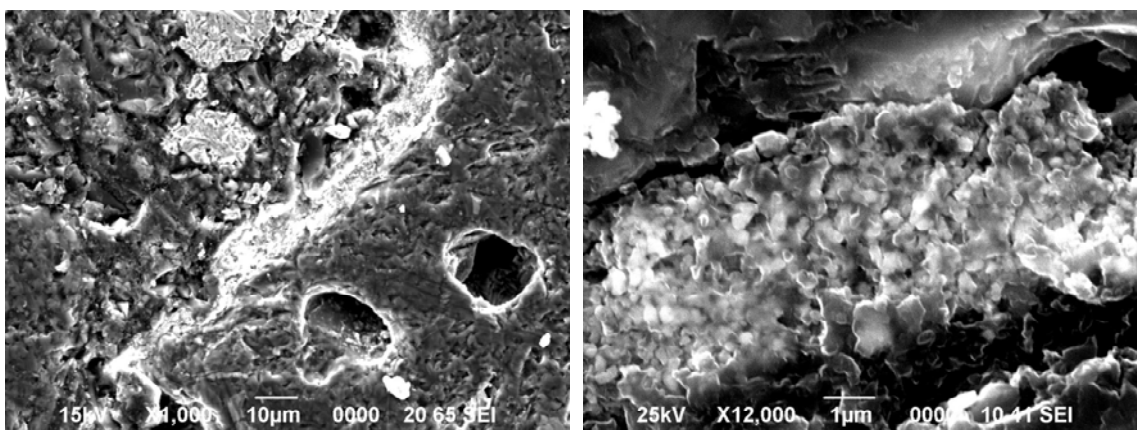


Figure 27: Photos (ES) du Ni-olivine (x1000 et x12000)

La Figure 28 représente l'analyse élémentaire par EDX du Ni, Fe et Mg sur le Ni-olivine brut. D'autres constituants ont pu être analysés et sont indiqués en annexe III.

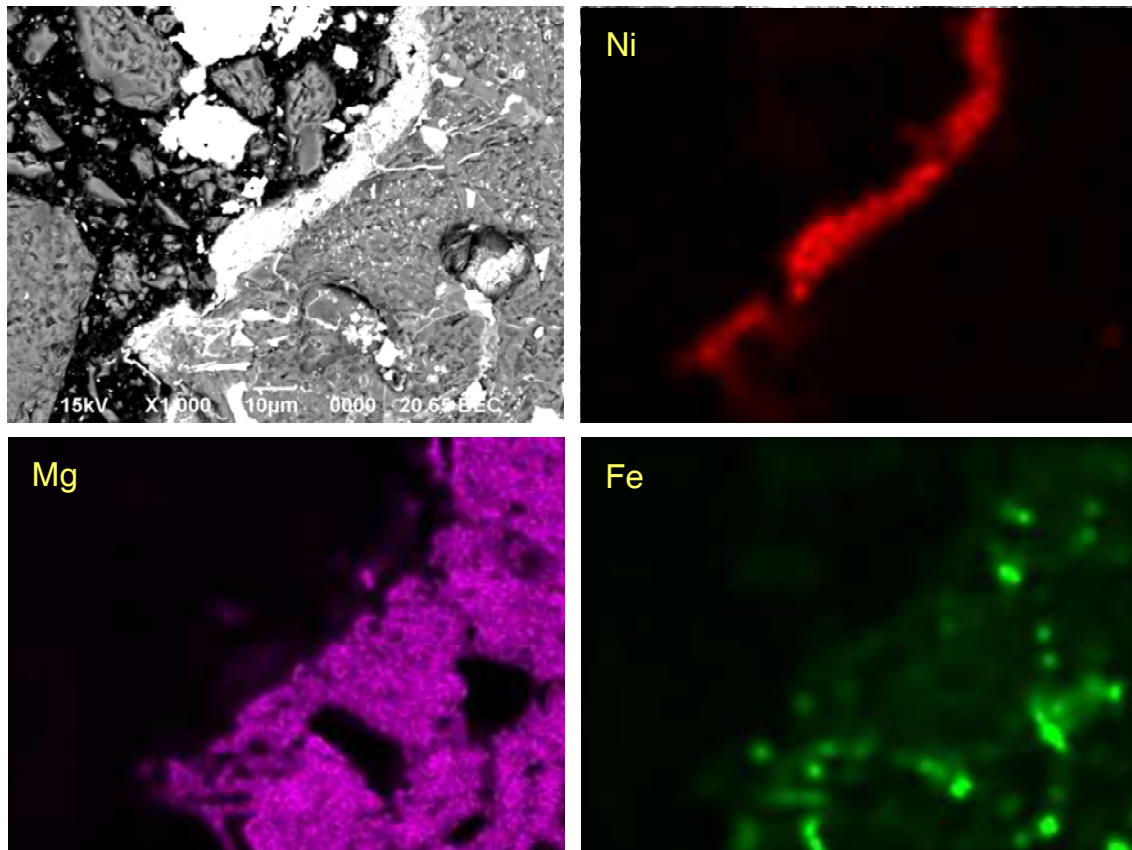


Figure 28: Analyse EDX du Ni-olivine brut (x1000)

Dans un premier temps, l'analyse EDX permet de mettre en évidence la ceinture formée par le nickel, sous forme NiO autour du grain. Cette ceinture a une épaisseur variable, car le dépôt n'est pas homogène.

Ensuite, on constate de manière attendue que le magnésium est l'élément majoritaire du grain. Il est lié au silicium et à l'oxygène (Annexe III) sous forme Mg_2SiO_4 , comme l'a confirmé l'analyse par DRX. Cette matrice semble contenir des espaces vides correspondant à la présence de fer mais également de l'oxygène ce qui indique que le fer est sous forme d'oxyde comme le suggère la DRX.

Finalement, on peut considérer que le Ni-olivine est principalement constitué d'une matrice de Mg_2SiO_4 contenant des agrégats de Fe_2O_3 reliés entre eux par des ramifications également composé de Fe_2O_3 jusqu'en surface du grain où se trouve le NiO.

La Figure 29 représente l'analyse élémentaire par EDX du Ni, Fe et Mg sur le Ni-olivine lors de la gazéification. D'autres constituants ont pu être analysés et sont indiqués en annexe IV.

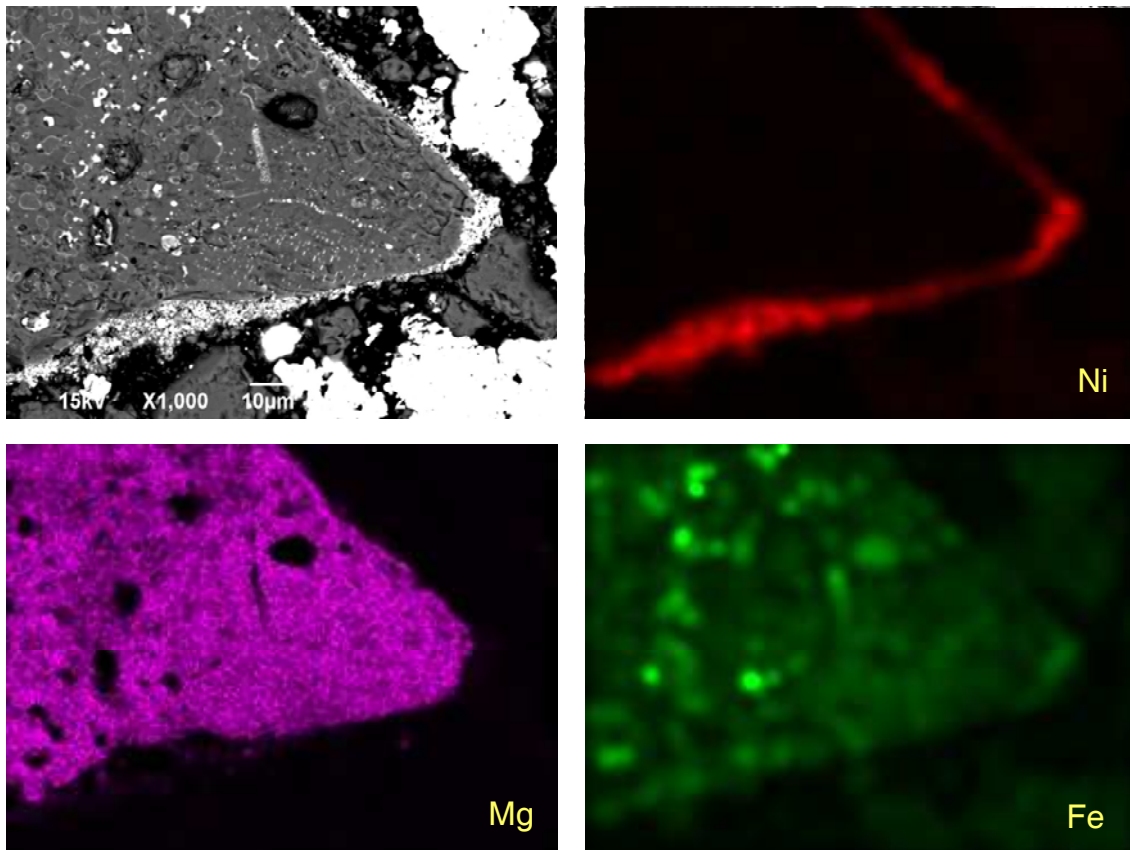


Figure 29: Analyse EDX du Ni-olivine après la gazéification (x1000)

On peut constater que la matrice reste inchangée. La structure Mg_2SiO_4 est toujours présente et contient des agrégats et des ramifications de Fe_2O_3 , en se référant aux spectres EDX du silicium et de l'oxygène (Annexe IV).

Ensuite on constate toujours la présence de nickel en surface du catalyseur, mais nous n'avons plus d'oxygène, ce qui implique la modification de la structure NiO. En revanche, nous notons la présence de fer qui n'est pas sous forme d'oxyde du fait de l'absence d'oxygène.

Finalement, les analyses MEB et EDX semblent confirmer la présence de l'alliage Fe-Ni, comme cela a été montré en DRX.

Il est possible que Fe_2O_3 diffuse à travers les ramifications du grain jusqu'en surface pour former l'alliage Fe-Ni avec le nickel après réduction.

La Figure 30 représente l'analyse élémentaire par EDX du Ni, Fe et Mg sur le Ni-olivine après régénération. D'autres constituants ont pu être analysés et sont indiqués en annexe V.

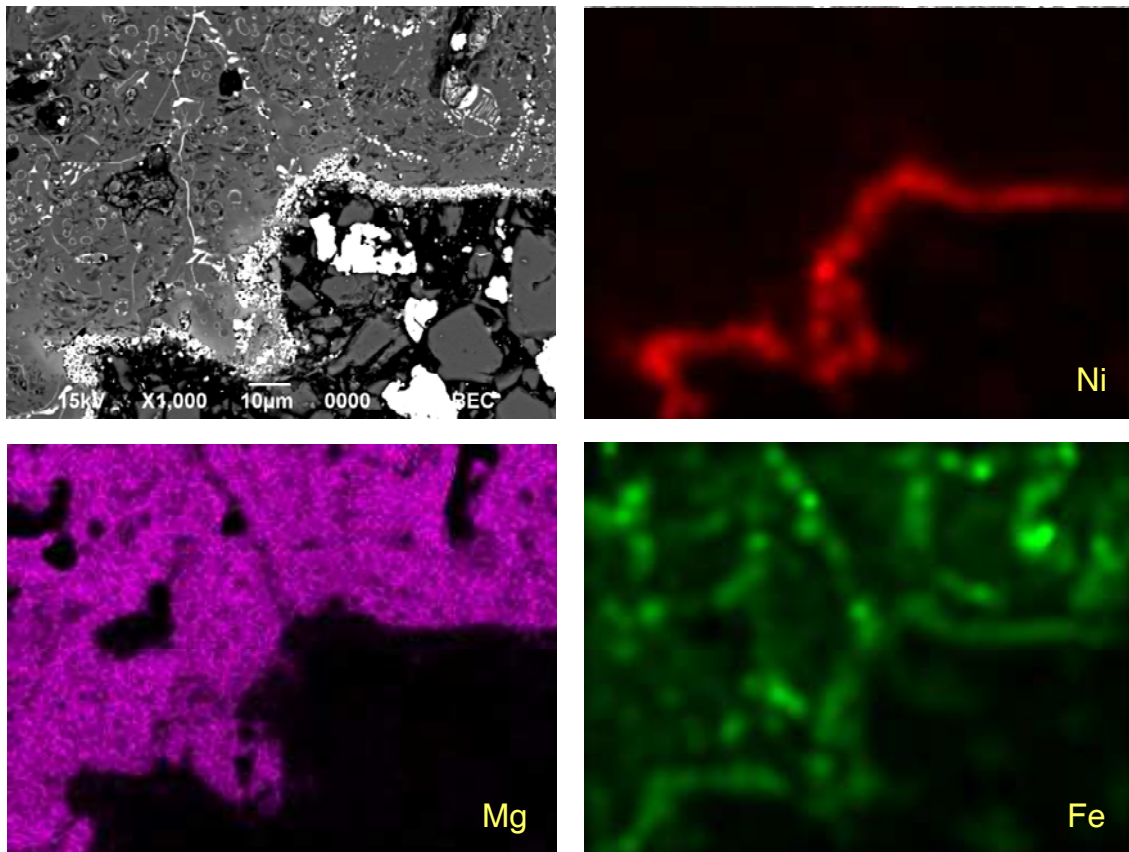


Figure 30: Analyse EDX du Ni-olivine après la régénération (x1000)

On voit que la matrice reste inchangée. La structure Mg_2SiO_4 est toujours présente, contenant des agrégats et des ramifications de Fe_2O_3 (Annexe V). Par contre, le fer est toujours présent en surface du grain avec le nickel. L'analyse élémentaire de l'oxygène montre que nous retrouvons les formes oxydées NiO et Fe_2O_3 comme indiqué en DRX, où l'oxyde de nickel est mélangé à l'oxyde de fer.

En résumé, nous pouvons avancer l'hypothèse de la formation d'un alliage Fe-Ni pendant le processus de gazéification. L'oxyde de fer migre vers la surface du catalyseur pour réagir avec l'oxyde de nickel en atmosphère réductrice. Ensuite, lors d'une oxydation sous air, nous reformons l'oxyde de fer et l'oxyde de nickel qui restent toutefois mélangés et localisés autour du grain.

Une étude bibliographique nous a permis de mieux comprendre sa formation de l'alliage Fe-Ni.

3.6.2.4 Formation de l'alliage Fe-Ni

Tout d'abord, on rappelle que l'olivine utilisée contient 30,5% de Mg, 7,1% de Fe et 19,6% de Si en masse, le reste étant de l'oxygène avec des traces d'impuretés (Ca, Cr et Al). Le Ni est ajouté à 4% en masse à l'olivine, ce qui représente pour le ratio Fe-Ni 65% de Fe et 35% de Ni atomique. Mais étant donné qu'une partie du fer reste à l'intérieur du grain d'olivine et que le nickel est à la surface, nous sommes en présence d'une teneur plus importante en nickel, avec peu de fer en périphérie.

La Figure 31 représente le diagramme de phase des alliages Fe-Ni. Selon G. González, le fer et le nickel montrent une miscibilité complète [108]. En effet le fer et le nickel présentent des caractéristiques physico-chimiques très similaires, de ce fait ils peuvent se mélanger très facilement. De plus, la structure Fe-Ni est cubique centré pour les alliages contenant un taux massique maximum de 27% de nickel, alors que pour des teneurs plus élevées, la structure est cubique faces centrées [109].

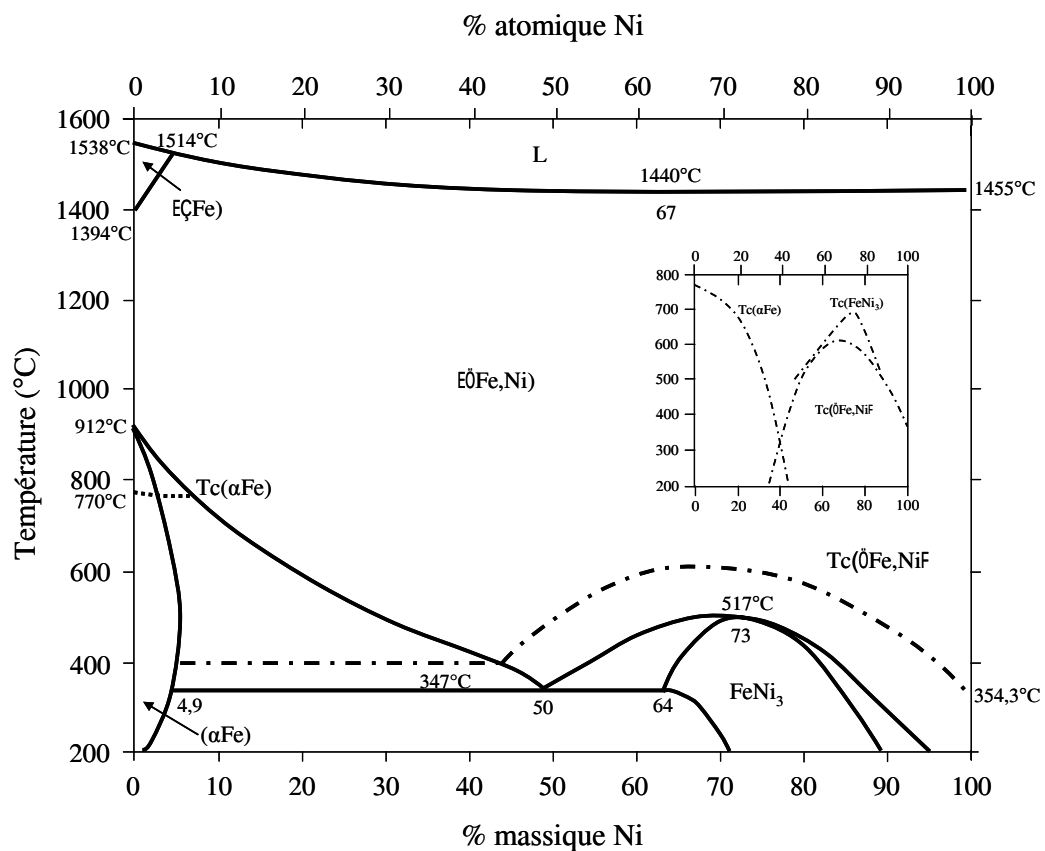


Figure 31: Diagramme binaire Fe-Ni

Le diagramme présenté Figure 31 montre que la formation de Ni_3Fe n'est pas incompatible avec les conditions dans lesquelles fonctionne notre catalyseur.

D'après V. Pop [110], le Ni_3Fe peut être obtenu par broyage mécanique [110,111]. Dans ce processus, les matériaux sont activés mécaniquement dans le but d'induire des réactions chimiques entre eux pendant ou après broyage. Ces expériences ont montré la formation de Ni_3Fe , lors du mélange sous haute énergie mécanique, du fer avec le nickel dans les proportions adéquates (avec des billes, à partir de 350°C, sous pression atmosphérique, pendant 3 heures) [110,111]. Différents alliages Fe-Ni peuvent également être obtenus avec des proportions de fer et de nickel différents [108].

Dans nos conditions, une atmosphère réductrice à 800 et 900°C permet de réduire l'oxyde de nickel et l'oxyde de fer, et par la suite l'énergie thermique du milieu favorise la formation de l'alliage Fe-Ni.

3.7 Analyse des résidus carbonés

Les charbons récupérés de GazOliNi800 et GazOliNi900 ont été analysés par infrarouge et par diffraction des rayons X, nous permettant d'identifier la seule présence de l'élément carbone, sans information particulière sur la structure de celui-ci.

3.8 Conclusion

L'ajout d'oxyde de nickel a considérablement amélioré l'efficacité du procédé de gazéification en lit fluidisé, montrant d'excellents rendements en gaz, accompagné d'une consommation importante de la vapeur d'eau. L'oxyde de fer diffuse à travers l'olivine pour former un alliage Fe-Ni sous atmosphère réductrice. Cette réaction est réversible, et bien que l'oxydation permette de retrouver l'oxyde de nickel, celui-ci est mélangé à l'oxyde de fer.

Le chapitre suivant sera consacré à l'analyse des goudrons.

Chapitre IV

Etude des goudrons

4.1 Introduction

Le principal objectif de la gazéification de la biomasse est la production de gaz de synthèses. Cependant, ces derniers sont accompagnés par des goudrons qui sont des sous produits minoritaires. Le gaz obtenu peut contenir jusqu'à 10% de goudrons, ce qui nécessite de nouveaux systèmes de gazéification afin de permettre leur élimination. De part leur composition, ils provoquent des baisses de rendement et un encrassement du système. Pour toutes ces raisons, il est important d'analyser ces goudrons afin de mieux comprendre leur formation et de mieux appréhender leur élimination [55].

4.2 Récupération des goudrons

On rappelle que l'extraction des goudrons est essentielle afin d'avoir des gaz purs. Ainsi, deux méthodes différentes ont été employées pour les récupérer. D'une part, de manière physique, en utilisant un système de condensation et d'autre part, de manière chimique en utilisant les propriétés d'un solvant.

4.2.1 Méthode 1 (Condensation)

La première méthode est une technique physique utilisant les phénomènes de condensation. Elle consiste à piéger les gaz au moyen d'une série de condenseurs à des températures successivement décroissantes. La Figure 32 représente le système utilisé.

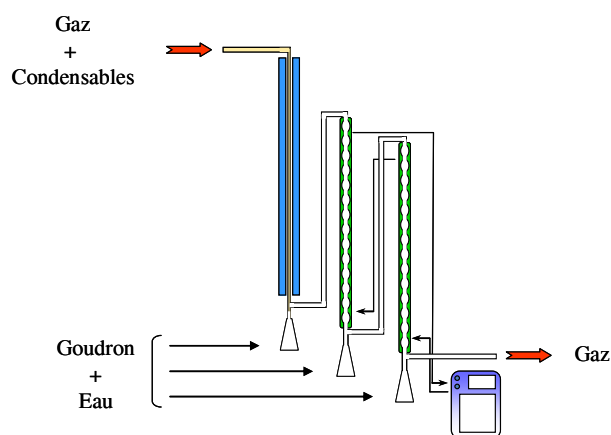


Figure 32: Système de condensation

Elle comprend trois condenseurs successifs reliés par des tubes de verre. Le premier condenseur est refroidit par de l'eau pour piéger la vapeur d'eau et les gaz qui arrivent à 200°C.

Ensuite, les deux condenseurs suivants sont refroidis à 0°C et permettent de récupérer les hydrocarbures plus légers et le reste de l'eau. L'eau et les goudrons condensés forment les condensats. A la fin du test de gazéification les condensats sont rassemblés puis pesés afin de les quantifier.

Il faut signaler que seul ce système a été utilisé lors de notre première campagne d'essais.

4.2.2 Méthode 2 (Barbotage)

La deuxième méthode est une technique chimique, utilisant les propriétés d'un solvant (l'isopropanol) pour récupérer les condensats par barbotage des gaz. Elle consiste à piéger les gaz au moyen d'une série de flacons contenant le solvant à des températures successivement décroissantes [110]. La Figure 33 présente le système utilisé.

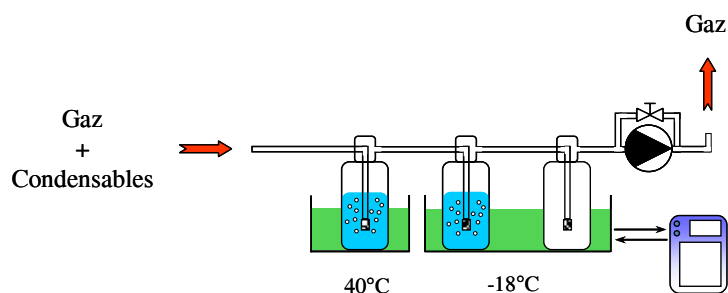


Figure 33: Système par barbotage

Le solvant utilisé est de l'isopropanol (propan-2-ol) avec une pureté de 99% (qualité HPLC) et possédant un grand pouvoir de solubilisation. Il permet de solubiliser à la fois de nombreuses substances organiques (aromatiques, oxygénés, HAP...) mais également l'eau. Contrairement au premier système par condensation, le système par barbotage permet de récupérer une phase homogène.

Ce système comprend trois flacons collecteurs. Le premier dans la série contient 100ml d'isopropanol et est maintenu à une température de 40°C. Ce flacon initial permet de diminuer la température des gaz qui arrivent à 300°C en sortie du filtre et de collecter la majeure partie des goudrons et de l'eau. Ensuite, le second flacon, qui contient également

100ml d'isopropanol, se trouve à une température de -18°C , permettant d'achever la récupération des goudrons et de l'eau. Enfin, le dernier flacon reste vide à -18°C en tant que flacon de garde [110].

Les deux systèmes de récupération, par condensation et par barbotage sont montés en parallèle. Un split permet d'utiliser les deux méthodes simultanément. Ainsi 98% du gaz est dévié sur le système par condensation qui fonctionne en continu. Cela permet de récupérer la majeure partie des condensats pour le bilan matière. En même temps, 2% du gaz est dévié sur le système par barbotage. Ce dernier ne fonctionne que pendant 30mn, il permet de récupérer une petite partie des condensats pour des analyses qualitatives. Nous ne disposons que de trois flacons bulleurs comparés à ce qu'on trouve dans la littérature [110].

Une fois récupérés, les condensats sont analysés. Il est essentiel de connaître la composition des goudrons afin d'améliorer les conditions expérimentales pour favoriser leur élimination.

La configuration utilisant les deux systèmes a été utilisée pour la deuxième campagne d'essais.

4.3 Matériels et méthodes

L'analyse des condensats est très compliquée en soit, du fait de la teneur importante en eau. Par conséquent une séparation préalable est nécessaire.

Dans le cas d'une récupération par le système de condensation, l'extraction avec un solvant semble être la meilleure solution. Le dichlorométhane est un excellent solvant pour solubiliser la majeure partie des composés organiques. De plus il est très volatil ce qui permet de l'évaporer facilement.

Les condensats sont lavés par 2x50ml puis 3x20ml de dichlorométhane. La phase organique est ensuite séchée sur du sulfate de sodium anhydre puis évaporée à l'évaporateur rotatif sous pression réduite à 30°C pendant 10minutes.

Dans le cas d'une récupération par le système de barbotage, les goudrons sont très dilués dans l'isopropanol. De ce fait, une évaporation est nécessaire. Ainsi, un volume de 50ml de condensat est évaporé à l'évaporateur rotatif sous pression réduite à 55°C pendant 20minutes.

Une fois séparé, les goudrons sont analysés par analyse Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et par analyse en Chromatographie Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC/MS).

4.3.1 Analyse infrarouge (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transmission Nicolet 6700 FTIR thermo-scientific. Les échantillons sont dilués dans du KBr qui a également servi de référence. Les spectres ont été enregistrés après co-addition de 32 interférogrammes entre 4000cm^{-1} et 500cm^{-1} à une résolution de 6cm^{-1} .

4.3.2 Analyse GC/MS

Les analyses ont été effectuées sur une colonne capillaire de silice Perkin Elmer (30m x $250\mu\text{m}$). L'échantillon est introduit dans un injecteur à 250°C puis entraîné par un débit d'hélium à 0.75ml.mn^{-1} . Le programme de température du four est indiqué sur la Figure 34.

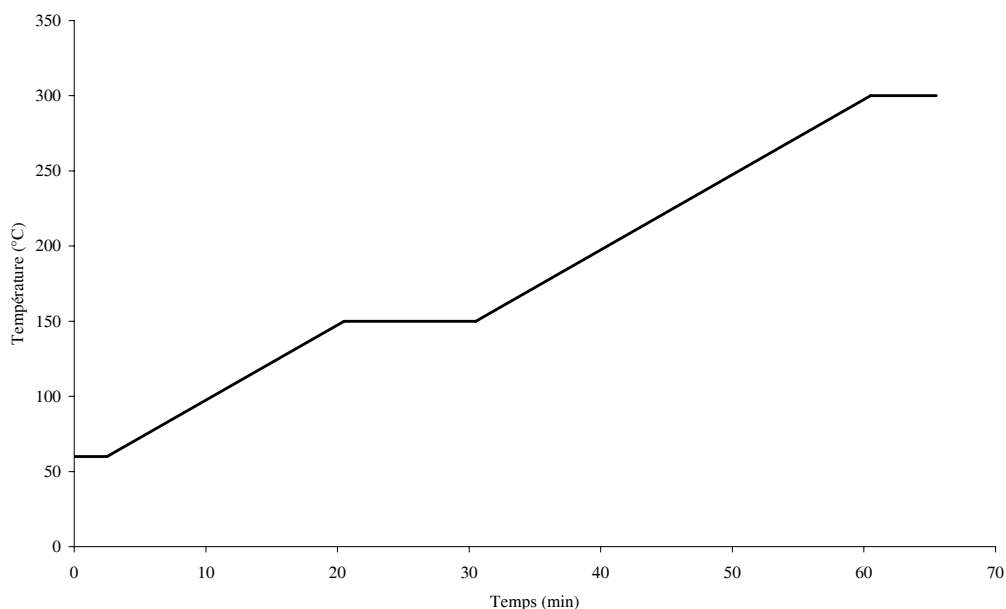


Figure 34: Programme de température du four de la GC/MS

4.4 Résultats des analyses des goudrons récupérés par condensation

Les goudrons sont analysés purs par infrarouge en mode transmission, et dilués dans du dichlorométhane en GC/MS.

4.4.1 Analyse Infrarouge sur les goudrons obtenus par condensation

Les Figures 35, 36 et 37 décrivent les spectres infrarouges des goudrons obtenus dans les essais GazOli800, GazOli900 et GazOliNi800. La quantité de goudrons obtenus ayant été trop faible en présence de Ni-olivine à 900°C (GazOliNi900), aucune analyse n'a pu être effectuée pour cet essai.

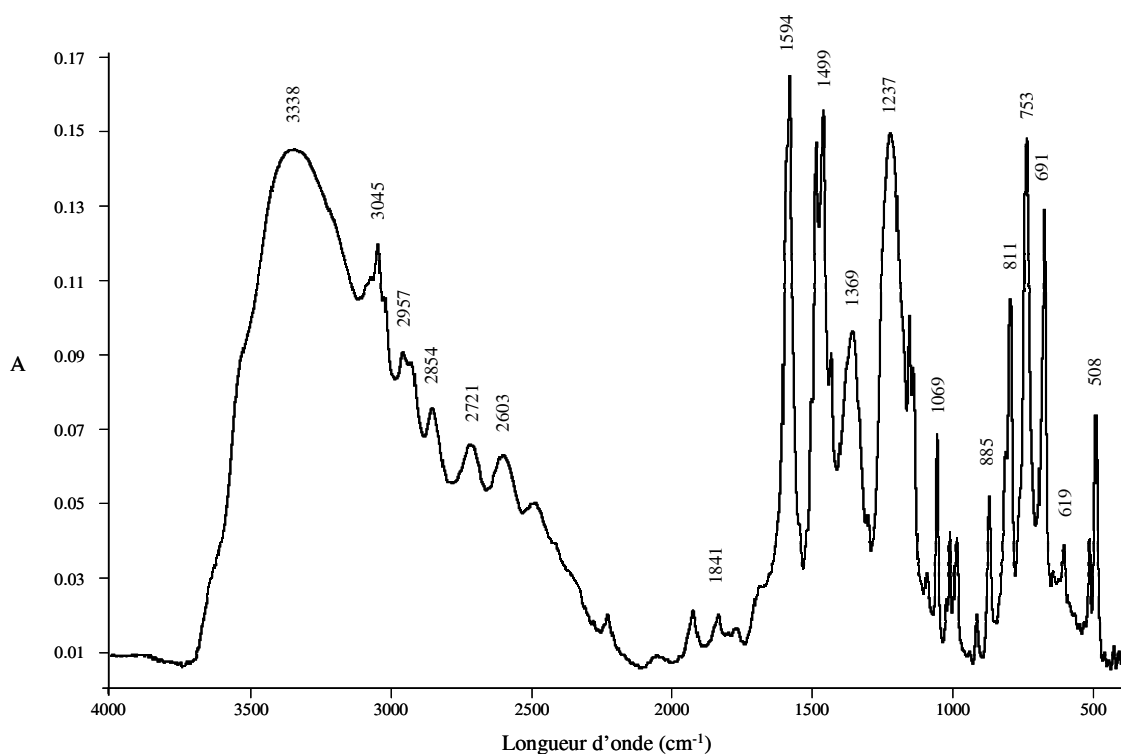


Figure 35: Spectres infrarouge des goudrons issus de GazOli800

Le groupement hydroxyle est présent dans les trois spectres. Nous trouvons les vibrations des fonctions ν_{OH} ($3600-3100\text{cm}^{-1}$) et δ_{OH} à 1374cm^{-1} caractéristiques des phénols, accompagnés de la bande aromatiques $\nu_{C=C}$ à 1595cm^{-1} .

Néanmoins on note une forte diminution de cette dernière bande et de la vibration ν_{OH} dans le cas du Ni-olivine et dans une moindre mesure sous l'effet de la température entre 800 et 900°C. Cette diminution relative des fonctions oxygénées est confirmée par une augmentation concomitante des fonctions aliphatiques, observée dans les domaines $2800-3000\text{cm}^{-1}$ et $1480-1370\text{cm}^{-1}$.

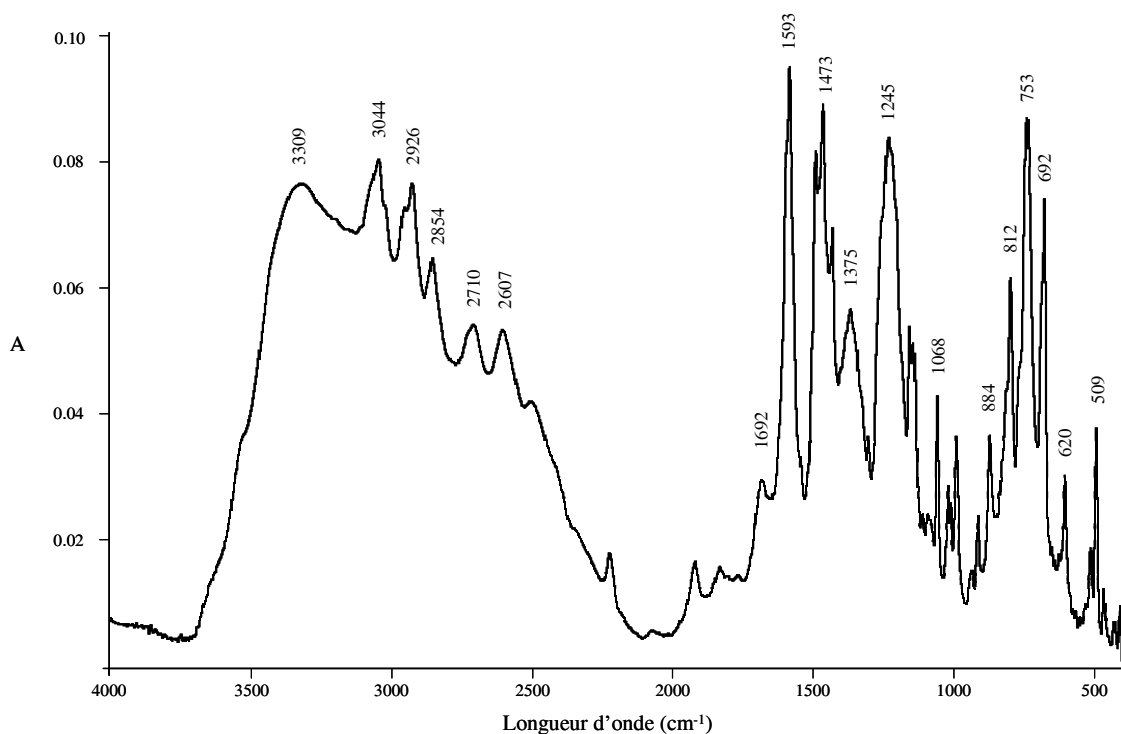


Figure 36: Spectres infrarouge des goudrons issus de GazOli900

On peut signaler également que les bandes correspondant au groupement carbonyle sont quasiment absentes, ou très faibles, sur les trois spectres entre (entre 1630 et 1800cm^{-1}) ce qui implique l'absence de fonctions comme les cétones, les aldéhydes, les esters ou encore les acides carboxyliques.

On note la présence de structures aromatiques par la présence importante des bandes d'élongation correspondant respectivement aux liaisons C-H à 3050cm^{-1} , C=C à 1600cm^{-1} , ainsi que des bandes liées aux substitutions du noyau aromatique 900 et 700cm^{-1} . Ce caractère aromatique très fort, concerne essentiellement les goudrons obtenus avec le Ni-olivine.

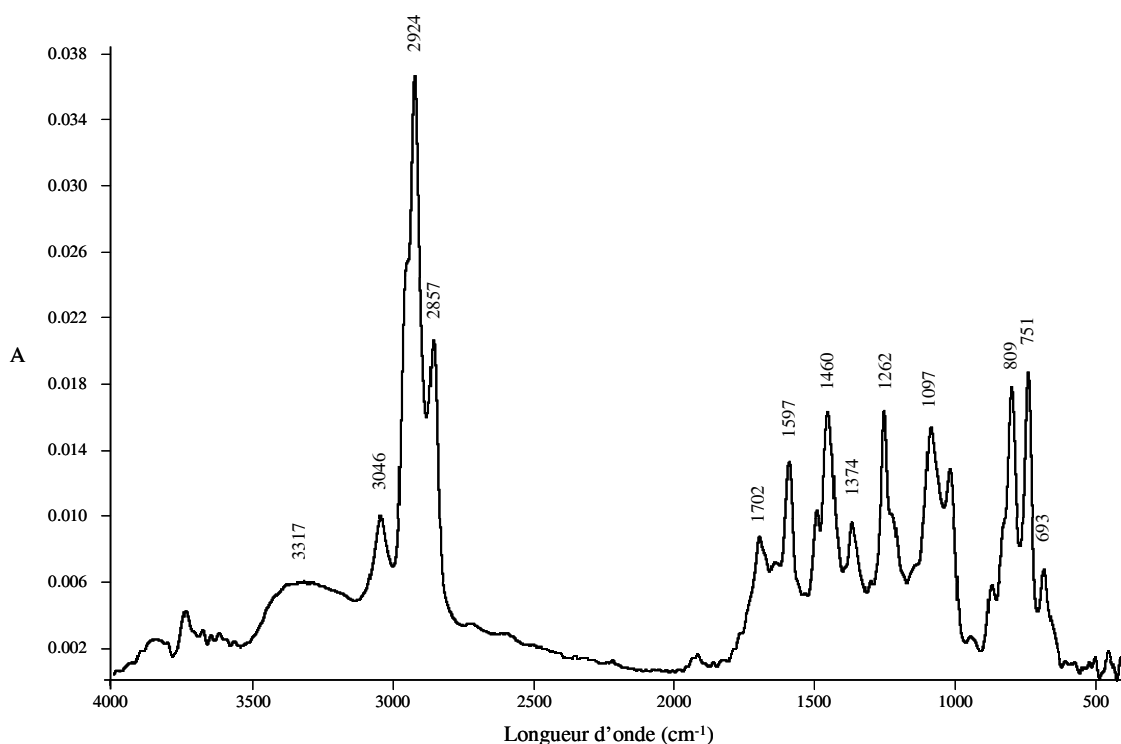


Figure 37: Spectres infrarouge des goudrons issus de GazOliNi800

En résumé, les spectres montrent la présence de dérivés phénoliques qui se raréfient en présence du Ni-olivine, ainsi que des dérivés aromatiques et des HAP qui tendent à se développer à haute température et plus particulièrement en présence du Ni-olivine.

4.4.2 Analyse GC/MS sur les goudrons obtenus par condensation

L'analyse GC/MS a permis de confirmer les résultats obtenus en IRTF et de mieux identifier la nature des structures individuelles présentes dans les goudrons. La liste des principaux composés détectés est donnée dans le Tableau XIII et le chromatogramme des goudrons issus de la réaction GazOli800 est présenté Figure 38.

Afin d'attribuer les pics observés sur les chromatogrammes des différents échantillons pour en faire une analyse comparative, nous avons fixé un seuil de détection, en ne conservant que les pics dont l'amplitude était au moins supérieure à 1% de celle du pic majoritaire.

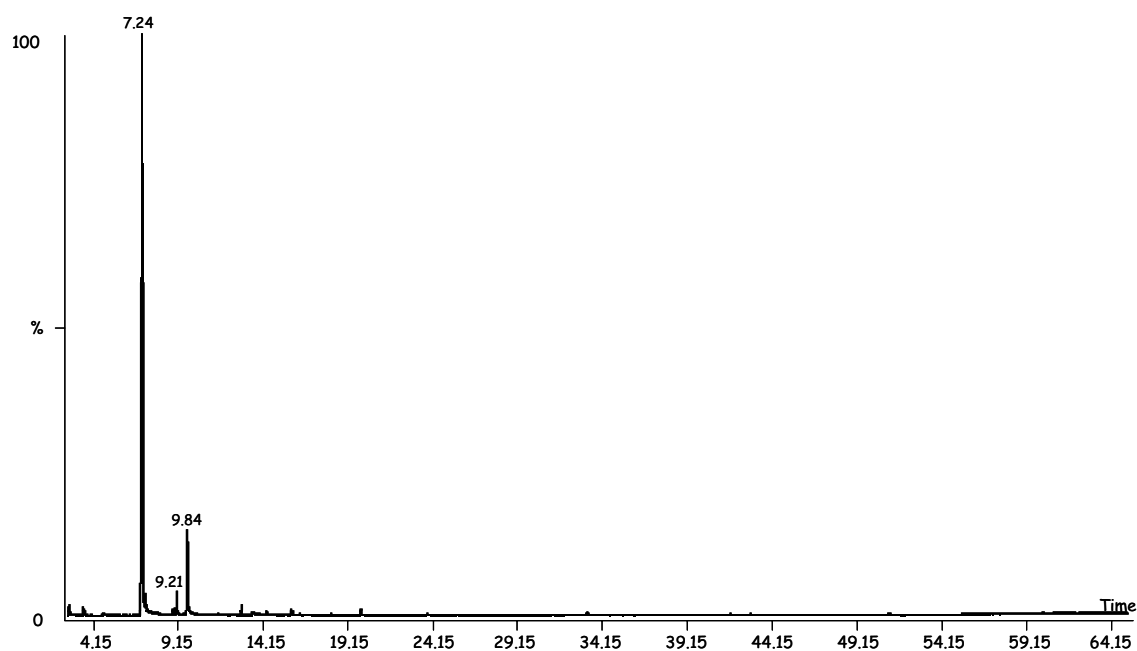


Figure 38: Chromatogramme du goudron issu de la GazOli800

Tableau XIII: liste des composés organiques

	Tr (mn)	Olivine		Ni-olivine
		800°C	900°C	800°C
		(%)	(%)	(%)
Pyridine	3,68	1,19	1,05	
Phénol	7,24	81,1	57,2	73
1 Propynyl-benzène	9,04	0,5	2,2	
m-crésol	9,84	11,7	14,2	4
Naphtalène	13,08	0,9	0,6	2,6
Quinoléine	14,57	0,48	6,98	3,09
Indole	16,03	0,76	7,18	
1 Méthyl-naphtalène	16,14	0,6		
Biphényle	18,36	0,1	0,1	
Biphénylène	20,13	0,6	0,7	0,4
Acénaphthalène	20,98	0,7		
Dibenzofurane	21,99	0,1	0,1	
Fluorène	24,11	0,3	0,4	0,4
Phénanthrène	33,5	0,5	2,4	4
Anthracène	33,99	0,1	0,9	
6H Cyclobuta [jk] naphtalène	38,18	0,1	0,3	
Pyrène	41,99	0,3	5,7	12

Tout d'abord, les résultats obtenus par la réaction GazOli800 conduisent essentiellement à la formation de dérivés phénoliques, les produits majoritaires étant le phénol (81,1%) et le crésol (11,7%), ainsi que des dérivés aromatiques alkylés, (1 propynyl-benzène, méthyl-naphtalène),

puis en dernier lieu, de nombreuses structures de type HAP tels que le naphthalène, le phénanthrène et le pyrène...

Comme attendu nous n'obtenons ni des produits primaires dérivés de la cellulose tels que des sucres, ni des produits linéaires. C'est un résultat logique, dans la mesure où, au delà de 800°C, ces composés ne se forment plus ou sont complètement instables. Par contre, nous notons la présence de dérivés azotés (pyridine, quinoléine et indole) en quantités non négligeables.

Ensuite, on peut relever le fait que la température et la nature du catalyseur ont des effets notables sur la nature chimique des goudrons.

En ce qui concerne l'effet de la température, lorsqu'on passe de 800 à 900°C :

- Le phénol, tout en restant majoritaire, subit une diminution importante, de 81,1% à 57,2%.
- Les composés aromatiques condensés augmentent légèrement tout en restant faibles. Toutefois, il ne faut pas oublier que la GC/MS ne permet pas de détecter les HAP plus lourds, qui sont certainement présents dans les goudrons obtenus à ces températures
- On note également une augmentation de la quinoléine et de l'indole, ce qui n'est pas le cas de la pyridine.

En ce qui concerne l'activité du Ni-olivine, on peut observer la disparition de nombreux composés (pyridine, biphényle, dibenzofurane). Bien que le phénol diminue, il reste le composé majoritaire, suivi du pyrène et du phénanthrène. Par conséquent, la GC/MS a permis de confirmer que le Ni-olivine apparaît comme un excellent candidat pour l'élimination des goudrons, du fait de l'activité de NiO.

4.5 Résultats des analyses par GC/MS des goudrons extraits par l'isopropanol

Ces analyses ne concernent que la GC/MS, les goudrons n'ayant pu être analysés par IRTF, du fait de leur faible quantité et de la difficulté d'éliminer complètement le solvant, dont la présence, même résiduelle, fausserait les spectres obtenus.

Lors de l'évaporation des 50ml de condensat à l'évaporateur rotatif, il est possible d'évaluer la quantité de goudrons par différence de masse. Ensuite ils sont repris par 2ml de dichlorométhane pour l'analyse en GC/MS.

4.5.1 Evaluation de la quantité de goudrons

Le pourcentage de goudrons est évalué par différence de masse après évaporation de l'eau et de l'isopropanol. Evidemment, cette estimation reste très approximative, mais permet toutefois d'avoir un ordre de grandeur de la quantité des goudrons formés.

Dans le cas de l'essai GazOli800, on peut estimer la quantité de goudrons inférieure à 3% par rapport à la quantité de biomasse introduite. Sachant que l'on trouve généralement entre 1 et 10%, d'après les travaux effectués sur d'autres types de biomasse et cités dans la littérature, nous avons obtenu un niveau raisonnable de goudrons.

Lorsqu'on augmente la température à 900°C (GazOli900), nous avons estimé la quantité de goudrons à environ 1,5%, ce qui correspond à une diminution sensible, qui a permis de produire plus de gaz, ce que confirme notre bilan matière.

Dans le cas du Ni-olivine à 800°C (GazOliNi800), la quantité de goudrons passe à moins de 1%, ce qui est en bon accord avec la bonne activité du Ni-olivine pour l'élimination des goudrons. Mais il néanmois nuancer ces résultats du fait du caractère approximatif de la méthode utilisée, surtout quand la quantité des goudrons diminuent.

4.5.2 Analyse par GC/MS

Le chromatogramme des goudrons issus de l'essai GazOli800 est donné sur la Figure 39 et la liste des composés détectés est reportée dans le Tableau XIV.

➤ Dans le cas de l'essai GazOli800, le chromatogramme présente majoritairement des HAP avec une prédominance du naphtalène (27,7%), la présence importante d'anthracène (9,1%) et de Biphénylène (10,4%) et à la formation de dérivés aromatiques alkylés tels que le propynylbenzène (6,9%). Par contre, les dérivés phénoliques ont été trouvés en faible quantité avec seulement 9,7% de phénol et 0,9% de m-crésol, contrairement à ce qui avait été trouvé avec le système des condensateurs.

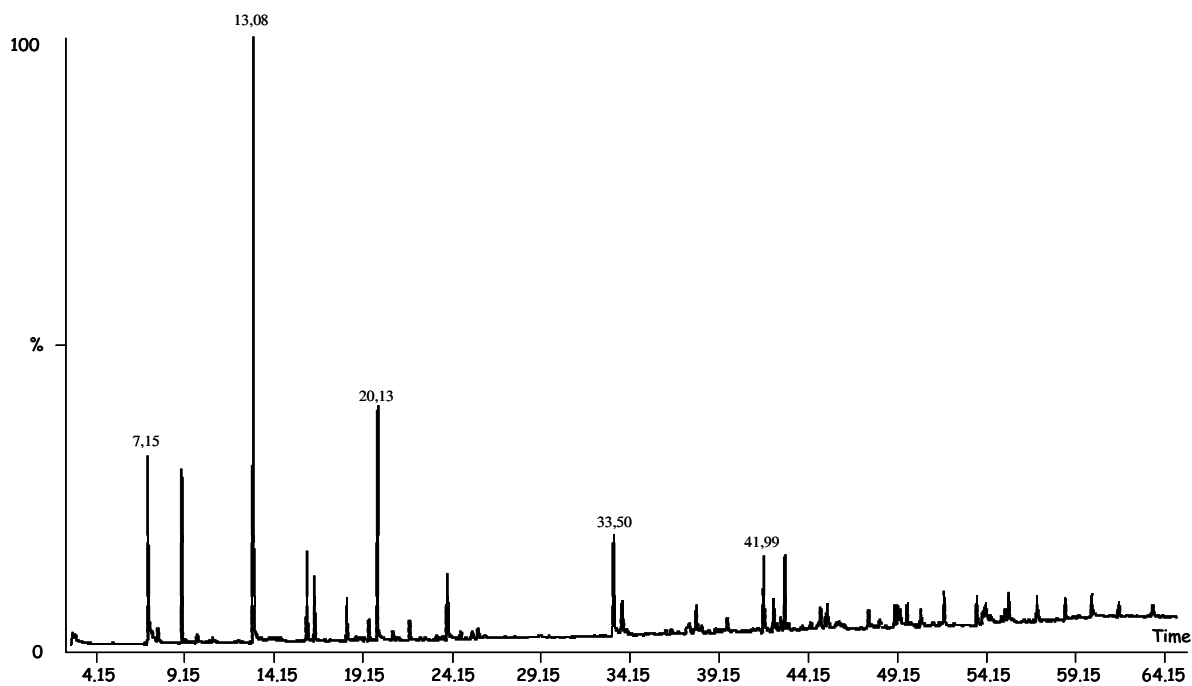


Figure 39: Chromatogramme du goudron issu de la GazOli800

➤ L'augmentation de la température favorise la production du naphthalène et du biphenylène au détriment des dérivés phénoliques et des aromatique alkylés (essai GazOli900).

Quant au Ni-olivine, (essai GazOliNi800), il confirme de nouveau un effet plus destructeur des goudrons que l'olivine seule. Dans cet essai, la GC/MS a montré qu'un grand nombre de composés, en particulier des HAP, est passé sous le seuil de détection et se retrouvent à l'état de trace. Par exemple, Les dérivés phénoliques et les aromatiques alkylés ne sont plus détectés. Toutefois, parmi les HAP identifiés, le naphthalène reste majoritaire avec 70,5% suivi du biphenylène à 17,9%.

➤ Contrairement aux résultats obtenus avec le système de condensation, nous n'avons pas détecté de dérivés azotés comme la pyridine et la quinoléine. La présence de ces composés est peut être due à des réactions secondaires avec l'ammoniac dans le second four chauffé à 200°C, en sortie du filtre en céramique.

Tableau XIV: liste des composés organiques

	Tr (mn)	Olivine		Ni-Olivine
		800	900	800
		(%)	(%)	(%)
Phénol	7,15	9,7	3,7	
1 Propynyl-benzène	9,04	6,9	4,1	3,6
m-crésol	9,88	0,9	0,2	
Naphtalène	13,08	27,7	40,6	70,5
1 Méthyl-naphtalène	16,15	4,1	2,1	
2 Méthyl-naphtalène	16,57	3,2	2,6	
Biphényle	18,36	2,1	2,6	4,2
Biphénylène	20,13	10,4	15,9	17,9
Acénaphthalène	20,98	0,9	1,1	
Dibenzofurane	21,09	1,3	1,8	3,9
Fluorène	24,11	5,1	4,7	
Phénanthrène	33,50	3,0	7,6	
Anthracène	33,96	9,1	2,0	
6H Cyclobuta [jk] naphtalène	38,18	1,8	1,1	
2 Phényl-naphtalène	39,89	1,1		
Fluoranthrène	41,99	4,6	5,0	
Pyrène	42,54	8,4	4,9	

En résumé, la récupération des goudrons par l'intermédiaire des condenseurs permet normalement d'obtenir la totalité des condensats, néanmoins cette méthode ne permet pas de faire une analyse qualitative et quantitative complète des goudrons. En fait, la condensation de l'eau entraîne des composés miscibles dans l'eau, comme le phénol, au détriment des HAPs qui peuvent se déposer à l'intérieur des condenseurs. Ceci explique en grande partie le taux élevé de phénol détecté avec ce système, contrairement au naphtalène qui a été trouvé majoritaire avec le système de barbotage. Cependant, la récupération des goudrons par l'intermédiaire d'un solvant ouvre une voie intéressante pour l'analyse des goudrons, par l'obtention d'un ensemble beaucoup plus représentatif de l'ensemble des composés organiques.

4.6 Conclusion

La nature des goudrons obtenus, ainsi que leur quantité faible, montre l'efficacité de nos conditions de gazéification [55]. Leur formation est le résultat d'un schéma réactionnel complexe impliquant de multiples réactions secondaires dues à de nombreux paramètres: la nature de la biomasse, l'activité des catalyseurs, de la température, du réacteur et de l'agencement du système de gazéification.

L'ajout de NiO sur l'olivine a montré un effet positif sur l'élimination des goudrons. L'utilisation d'un solvant pour la récupération des goudrons s'est révélée intéressante pour l'analyse de ces derniers. Le naphthalène se révèle être un composé stable à haute température, se retrouvant en quantité importante dans les goudrons. Il est donc tout à fait indiqué de l'utiliser comme modèle dans des réactions de reformage catalytique qui feront l'objet du chapitre V.

Chapitre V

Vaporeformage d'un composé
modèle

5.1 Introduction

Comme énoncé dans les chapitres précédents, la gazéification du miscanthus mène à un mélange gazeux contenant essentiellement H_2 , CO , CO_2 et CH_4 , ainsi que des goudrons.

La présence de polluants comme les goudrons dans le gaz est néfaste car ces polluants peuvent condenser sous différentes structures dans le système de canalisation, ou les échangeurs thermiques, causant des problèmes d'équipements (encrassage) et pouvant ainsi entraîner des baisses de rendements en gaz de synthèse.

Ce problème n'est toujours pas résolu et leur élimination avant utilisation entraîne des surcoûts importants d'investissement et de maintenance même si plusieurs techniques d'épuration des goudrons sont en cours de développement telles que le craquage thermique ou catalytique, le lavage humide, la condensation forcée, la mise en place de cyclone et de filtre en céramique, ou encore d'une technique de précipitation électrostatique [34,55].

Nos précédents résultats ont montré que le rendement en naphthalène augmente sous l'effet de la température et du NiO , ce dernier restant très stable à haute température. Néanmoins le naphthalène n'est pas évident à étudier. Solide à température ambiante, il peut générer des problèmes de par sa facilité à se sublimer. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser le méthyl-naphthalène (MNP), en tant que composé modèle pour nos essais de reformage. De forme liquide à température ambiante, il est plus facile à utiliser dans nos conditions expérimentales.

Nous rappelons que l'objectif de cette étude est de vérifier les performances des catalyseurs utilisés pour l'élimination des goudrons, mais également de mieux identifier et comprendre les réactions induites lors du vaporeformage et en particulier le rôle de l'eau.

5.2 Vaporeformage du méthyl-naphthalène

Tout d'abord, je précise que les valeurs d'enthalpies et les fonctions de Gibbs concernant le carbone [113] sous forme graphite et le MNP sous forme gazeuse [114] sont déterminées par calculs.

5.2.1 Les réactions induites

La réaction de vaporeformage entre l'eau et le MNP est très endothermique, équation (5-1). Dans des conditions stœchiométriques idéales, et en absence d'autres réactions parallèles, il fournit un rapport H_2/CO de 1,45 ce qui est peu élevé, avec seulement 5 molécules d' H_2 apportées par le MNP contre 11 molécules apportées par la décomposition de l'eau.



Par la suite, en présence d'un excès d'eau, le monoxyde de carbone peut réagir pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène selon la réaction (5-2). Il s'agit de la réaction du gaz à l'eau (WGS).



Cette réaction permet d'augmenter le rapport H_2/CO (au dessus de 1,45), en fonction de la quantité d'eau introduite en excès qui va réagir avec le CO produit lors de la réaction (5-1). De plus, il faut signaler que, sous certaines conditions, le dioxyde de carbone formé lors de la réaction WGS peut réagir avec le MNP encore disponible pour produire également du monoxyde de carbone et de l'hydrogène : c'est le reformage à sec, correspondant à la réaction (5-3).



Il existe des réactions pour lesquelles les facteurs énergétiques et entropiques s'opposent l'un à l'autre. De telles réactions peuvent être spontanées ou non. Leur spontanéité dépend de la grandeur de la variation de l'énergie de Gibbs: ΔG .

Ainsi une réaction est spontanée si $\Delta G < 0$.

Nous rassemblons Figure 40 l'évolution des fonctions de Gibbs (ΔG) en fonction de la température des réactions pouvant avoir lieu durant le procédé de vaporeformage.

Ainsi, on peut constater que les fonctions de Gibbs des réactions (5-1) et (5-3) commencent à prendre des valeurs négatives, respectivement aux températures supérieures à 450°C et 500°C, ce qui les rend possibles et même spontanées à partir de ces domaines de température. Quant à la réaction du gaz à l'eau (5-2), elle présente une fonction de Gibbs légèrement positive sur toute la gamme de température qui nous intéresse ($\Delta G^{800^\circ\text{C}} = 33 \text{ kJ/mol}$). Cependant, cette réaction peut tout de même se produire, en présence de catalyseurs [83,84].

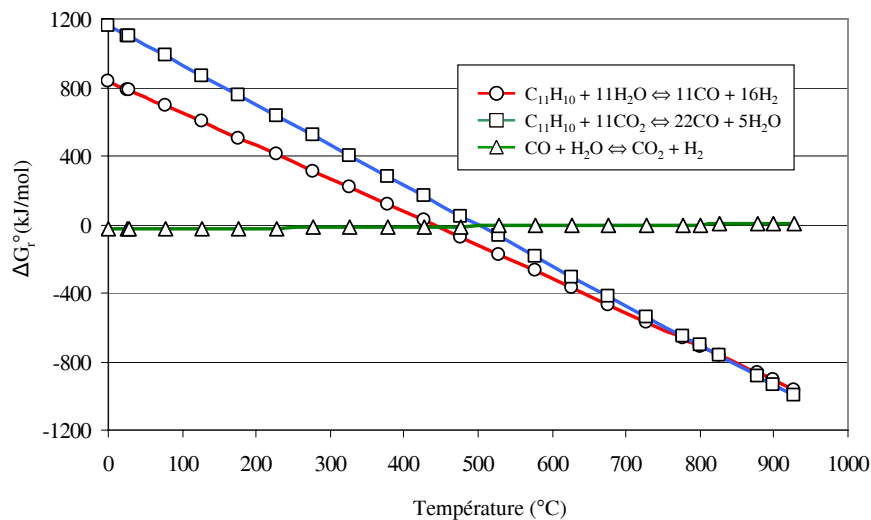
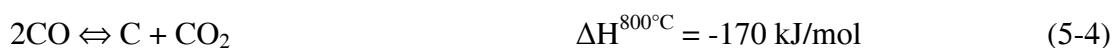


Figure 40: Fonction de Gibbs des réactions induites

Contrairement au méthane, très souvent utilisé en vaporeformage, le méthyl-naphtalène est une molécule très complexe avec un rapport C/H = 1,1, contre un rapport C/H = 0,25 pour le méthane. Une telle molécule, comme le MNP peut engendrer des réactions secondaires et peut notamment former un dépôt de carbone.

5.2.2 La formation du dépôt de carbone

La formation du dépôt de carbone est un obstacle majeur lors du reformage et peut désactiver le catalyseur. Parmi les réactions induisant la formation de ce dépôt, la réaction de Boudouard (5-4) et les réactions d'hydrogénation de CO et CO₂, avec formation d'eau ((5-5) et (5-6)) sont les plus connues.





La réaction de craquage du MNP peut également donner lieu à la formation du dépôt de carbone suivant l'équation (5-7).



Les évolutions des fonctions de Gibbs (ΔG) des réactions liées à la formation du carbone, et pouvant avoir lieu durant le vaporeformage, sont données Figure 41.

En premier lieu, les réactions d'hydrogénation (5-5) et (5-6) sont spontanées aux faibles températures jusqu'à 650°C, au delà les réactions inverses le deviennent. Néanmoins, la présence d'un excès d'eau favorise plutôt les réactions inverses, par le principe de déplacement des équilibres de Le Châtelier.

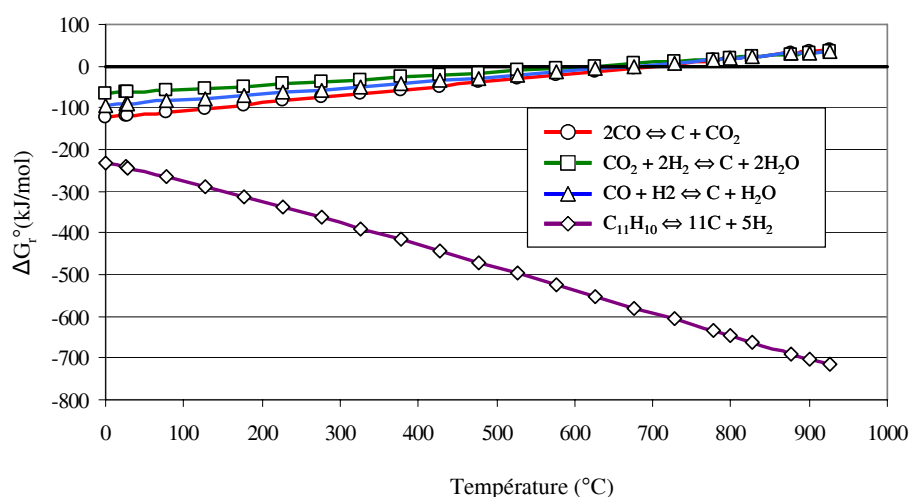


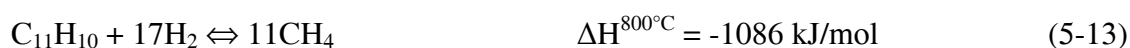
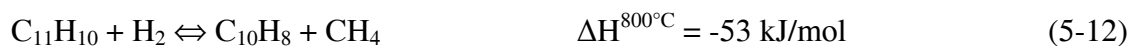
Figure 41: Fonction de Gibbs de la formation du dépôt de carbone

Ensuite, l'évolution des valeurs de la fonction de Gibbs correspondant à la réaction de décomposition (5-7) permet de prévoir que celle-ci est spontanée, quelle que soit la température et notamment à haute température. Enfin la réaction de Boudouard (5-4) est favorisée thermodynamiquement à basse température jusque 700°C, puis c'est la réaction inverse qui devient spontanée. Pourtant, cette réaction est très souvent employée pour expliquer la formation du dépôt de carbone [70,76,77,106].

Toutefois la formation de carbone peut être limitée par un excès d'eau favorisant les réactions inverses (5-5) et (5-6).

5.2.3 Les réactions secondaires issues du reformage du MNP

Le MNP étant un composé complexe, d'autres réactions peuvent se produire avec formation de sous produits autres que du CO et H₂. En premier lieu, nous avons la réaction de vaporeformage avec un large excès d'eau produisant du dioxyde de carbone (5-8). Ensuite nous avons les réactions de vapodésalkylation (5-9) et (5-10) produisant du naphtalène. De plus, on peut signaler la réaction de reformage à sec qui produit du monoxyde de carbone avec de l'eau suivant l'équation (5-11) ainsi que la réaction d'hydrodésalkylation (5-12) qui produit du naphtalène et du méthane. Enfin, on note l'existence de la réaction d'hydrocraquage (5-13) qui produit également du méthane.



Les évolutions des fonctions de Gibbs (ΔG) des réactions secondaires pouvant avoir lieu lors du vaporeformage sont données sur la Figure 42.

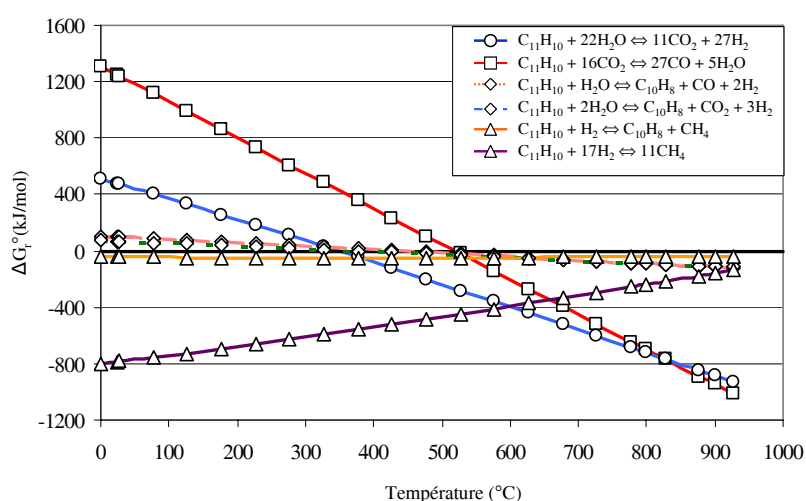


Figure 42: Fonction de Gibbs des réactions secondaires

Bien que thermodynamiquement favorable, les réactions (5-12) et (5-13) ne peuvent se faire, à cause des conditions expérimentales de vaporeformage qui ne favorisent pas un milieu réducteur, l'atmosphère étant rendue partiellement oxydante par un excès d'eau. Ensuite, la réaction (5-11) est spontanée mais n'existe que sous condition d'un apport important de CO₂. Les réactions (5-8) (5-9) et (5-10) sont spontanées aux températures supérieures à 400°C. Mais la réaction (5-8) est plus favorisée avec une fonction de Gibbs négative, et en valeur absolue plus importante que celle des réactions (5-10) et (5-11).

Sur la base de ces résultats et vis-à-vis de nos conditions de vaporeformage, nous allons considérer 4 réactions principales qui seront susceptibles d'intervenir de manière plus ou moins importante, et qui permettront par ailleurs de mieux interpréter nos résultats :



5.3 Dispositif expérimental

5.3.1 Présentation du réacteur

Le système expérimental de vaporeformage du méthyl-naphtalène (MNP) est représenté sur la Figure 43. Ce montage a été conçu et réalisé par l'équipe du Docteur Andrzej Krztoń [115,116].

Le dispositif expérimental consiste en un mini réacteur à lit fixe en quartz de type U, chauffé par un four électrique tubulaire vertical. Ensuite, l'eau et le MNP, contenus dans leurs saturateurs respectifs, sont maintenus à température constante, et entraînés par un débit d'argon bien déterminé, afin d'obtenir les concentrations voulues. Le détail des calculs est donné en Annexe VI.

Ainsi, la phase gazeuse du MNP en équilibre avec sa phase liquide, d'une part, ainsi que la vapeur d'eau d'autre part, sont entraînées séparément par un débit d'argon contrôlé dans une chambre de mélange puis vers le réacteur.

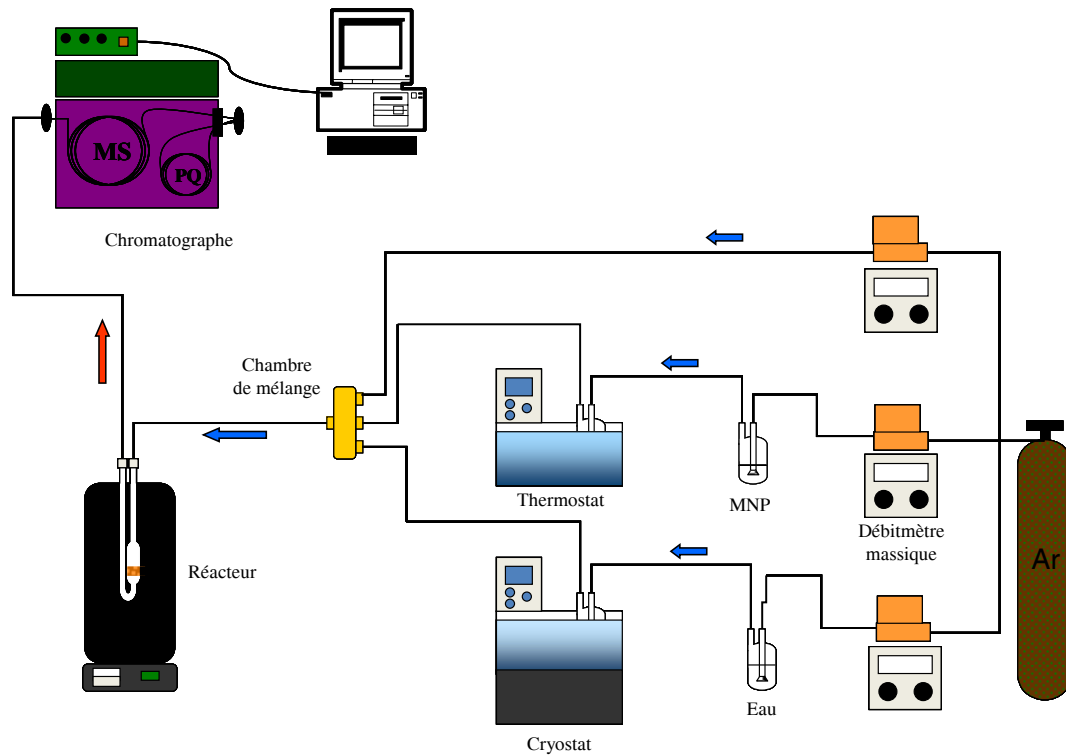


Figure 43: Dispositif expérimental de reformage

Enfin, les gaz formés au sein du réacteur sont analysés par chromatographie gazeuse avec un détecteur TCD, en utilisant une colonne de tamis moléculaire (MS) pour l'analyse de H₂ et CO et une colonne porapak (PQ) pour l'analyse de CO₂.

La pression de vapeur saturante du gaz est déterminée grâce à la formule de Clapeyron (5-14)

$$\ln \frac{P_{sat}}{P_0} = \frac{M \cdot L_v}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (5-14)$$

Avec :

- ❖ T₀ : Température d'ébullition de la substance à une pression P₀ donnée, en K
- ❖ P_{sat} : Pression de vapeur saturante, dans la même unité que P₀
- ❖ P₀ : Pression du système, en Pa
- ❖ M : Masse molaire de la substance, en kg/mol
- ❖ L_v : Chaleur latente de vaporisation de la substance, en J/kg
- ❖ R : Constante des gaz parfaits, égale à 8,31447 J/K/mol
- ❖ T : Température de la vapeur, en K

5.3.2 Catalyseurs utilisés

Le Ni-olivine est très souvent utilisé en reformage, grâce aux sites actifs (nickel métallique) contrairement à l'olivine. En effet ce dernier s'est en général révélé très peu efficace [106].

Il n'est pas inutile de rappeler que l'olivine est une roche magmatique volcanique, qui est très étudiée en géologie car elle recouvre le manteau supérieur de la croûte terrestre [117,118,119,120]. L'olivine se situe entre 40 et 2900km de profondeur, sous des forces de pression et de température élevées.

Ainsi, Portnyagin et al [117] ont montré que l'olivine pouvait stocker des informations importantes dans les nombreuses inclusions qu'elle possède. En fait, elle peut conserver des éléments chimiques dans sa structure. Dans leurs travaux, ils ont démontré que ces inclusions peuvent rapidement et sélectivement créer des échanges d'eau avec la phase de la matrice en fusion, sans doute grâce à la diffusion des protons et du transport de l'eau le long des dislocations dans l'olivine. Par exemple, sous 200MPa et à 1140°C, en présence d'eau, l'olivine pouvait gagner 2.5% en masse d'eau [117].

De leur côté, Baláz et al [118] ont observé une élévation de la surface spécifique de l'olivine après agitation (en présence de billes) avec de l'eau pendant 10mn sous pression et température atmosphérique, mettant en évidence le rôle important de l'eau sur les propriétés physiques de l'olivine.

Par ailleurs, Costa et al [119] ont montré que l'oxygène est capable de diffuser dans l'olivine, par un mécanisme interstitiel. Ils ont ainsi déterminé le taux de diffusion de l'O dans l'olivine, au niveau du manteau supérieur de la croûte terrestre (2GPa et à 1200-1350°C), en présence d'eau.

A partir de ces résultats, il était intéressant d'étudier l'effet de l'eau sur l'olivine dans nos conditions de vaporeformage.

5.3.3 Protocole expérimental du vaporeformage

Le MNP est chauffé à 65°C sous un débit d'argon de 102ml/mn, tandis que l'eau est maintenue à 15°C sous un débit d'argon de 148ml/mn, ce qui nous a permis d'avoir un mélange composé de 509ppm de MNP et de 10000ppm d'eau, sous un débit total d'argon de 250ml/mn. Le vaporeformage est effectué entre 600 et 900°C avec les catalyseurs respectivement à base d'olivine et de Ni-olivine déjà utilisés en gazéification.

5.3.4 Les principes de calcul de taux de conversion et des rendements

Le taux de conversion et les rendements sont calculés à partir des valeurs obtenues par chromatographie. Les détails sont donnés comme suit :

Le taux de conversion est noté $\Gamma_{[C]}$:

$$\Gamma_{[C]} = \frac{[CO] + [CO_2]}{11.[C_{11}H_{10}]} \cdot 100 \quad (5-15)$$

Les rendements d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone sont respectivement notés $\eta_{[H_2]}$, $\eta_{[CO]}$ et $\eta_{[CO_2]}$.

En considérant la réaction (5-1) « idéale », c'est-à-dire où CO et H₂ sont les seuls produits, les rendements sont établis par rapport à la quantité théorique de CO et de H₂.

Ainsi selon la réaction (5-1) :



Par conséquent : $[CO]_T + [H_2]_T = 27.[C_{11}H_{10}]$

Les rendements peuvent donc s'écrire :

$$\eta_{[H_2]} = \frac{[H_2]}{[CO]_T + [H_2]_T} \cdot 100 \quad (5-16)$$

$$\eta_{[CO]} = \frac{[CO]}{[CO]_T + [H_2]_T} \cdot 100 \quad (5-17)$$

$$\eta_{[CO_2]} = \frac{[CO_2]}{[CO]_T + [H_2]_T} \cdot 100 \quad (5-18)$$

5.4 Résultats du Vaporeformage du MNP

Afin de faciliter la compréhension, un nom est donnée à chaque expérience : ainsi les essais de vaporeformage avec l'olivine et le Ni-olivine sont respectivement dénommés VPRoli et VPRNioli.

5.4.1 Résultats sur l'activité de l'olivine seule : VPRoli

Les mesures sont prises après un temps de stabilisation des concentrations des gaz. La Figure 44 représente les résultats obtenus en termes de taux de conversion dans le cas des essais VPRoli.

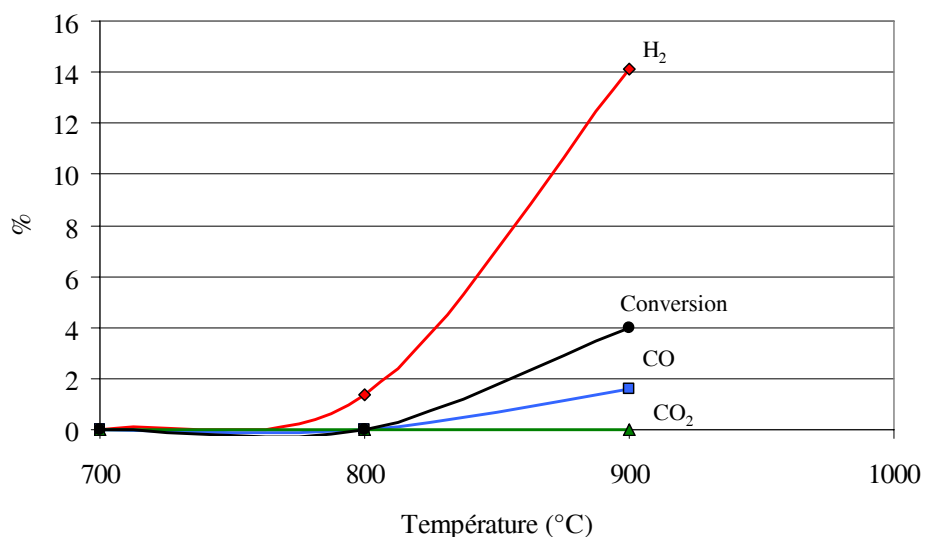


Figure 44: VPRoli du MNP

Tout d'abord, il est à noter que dans tous les cas, l'olivine montre peu d'activité, ($\Gamma_{[C]} > 4\%$ à 900°C avec des rendements faibles en H_2 et CO). Nous avons observé également la formation du dépôt de carbone sur le catalyseur. De plus, le rapport H_2/CO obtenu est de 8,7 ce qui pourrait montrer une consommation de CO formant du carbone et une production d' H_2 par la réaction du gaz à l'eau.

Ensuite, lorsqu'on diminue la température à 800°C , $\Gamma_{[C]}$, $\eta_{[\text{CO}]}$ et $\eta_{[\text{CO}_2]}$ sont proches de 0%, nous n'avons qu'un rendement de 1,4% pour l'hydrogène et du carbone a de nouveau été déposé. D'après ces résultats, on peut conclure que l'olivine ne possède qu'une très faible activité pour le vaporeformage du MNP.

5.4.2 Résultats sur l'activité du Ni-olivine : VPRNioli

Les mesures sont prises après un temps de stabilisation des concentrations des gaz. La Figure 45 représente les résultats obtenus dans les essais VPRNioli.

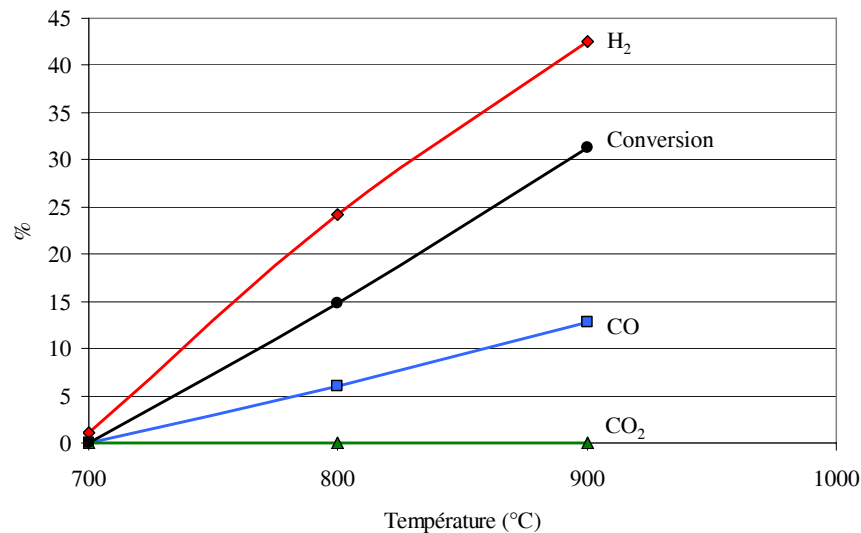


Figure 45: VPRNioli du MNP

D'après ces résultats, on peut souligner que le Ni-olivine montre une meilleure activité avec un $\Gamma_{[C]} > 31\%$ à 900°C. Cela se traduit par des rendements en gaz nettement plus importants, avec $\eta_{[CO]}$ et $\eta_{[H_2]}$ respectivement de 13 et 43%, contrairement au CO₂ qui reste voisin de 0%. Toutefois, ces valeurs restent encore relativement faibles, et nous avons à nouveau observé un dépôt de carbone, qui peut mener à la désactivation du catalyseur.

Le rapport H₂/CO est de 3,3 à 900°C et de 4 à 800°C, ce qui peut être dû à la réaction du gaz à l'eau (5-2) qui est favorisée à basse température, de même que la réaction de Boudouard (5-4).

5.4.3 Influence de l'eau sur l'activité du Ni-olivine

Nous avons vu précédemment que l'eau peut influencer de manière importante sur les propriétés physiques de l'olivine [117-120]. Par conséquent, afin d'améliorer les performances du catalyseur, nous avons procédé à un traitement préalable du Ni-olivine avec de l'eau, avant d'engager celui-ci dans les essais de vaporeformage.

Ainsi, le Ni-olivine a été chauffé à 900°C avec 17000ppm d'eau à un débit de 130ml/mn.

La Figure 46 représente les rendements de H_2 produits pendant le prétraitement en fonction du temps.

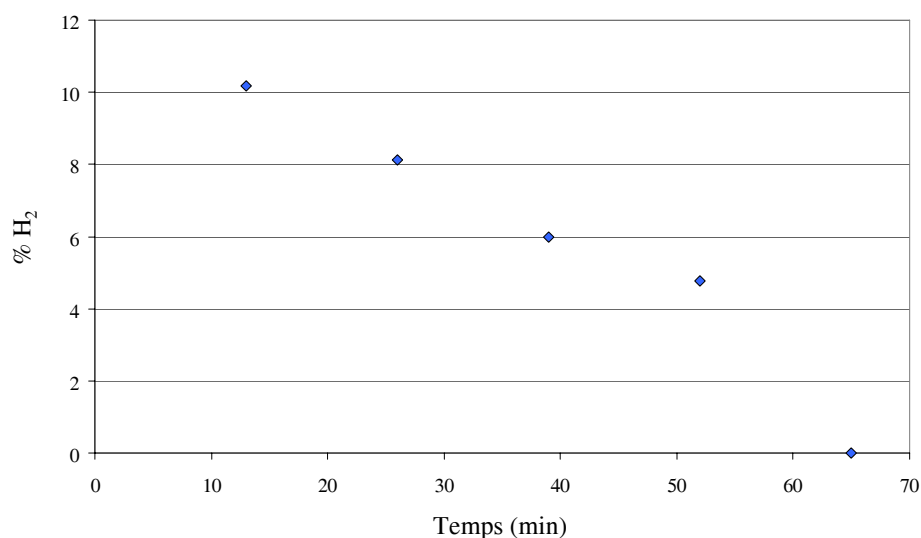


Figure 46: Décomposition de l'eau sur le Ni-olivine

On peut conclure d'après ces résultats que l'eau se décompose sur le catalyseur Ni-olivine pour former H_2 qui diminue dans le temps. Néanmoins nous ne notons aucun dégagement d' O_2 . Ces résultats tendent à montrer que l'oxygène reste piégé dans le catalyseur jusqu'à saturation de celui-ci au bout de 65 minutes.

5.4.4 Résultats du vaporeformage après prétraitement avec l'eau

La Figure 47 représente les rendements de H_2 et de CO obtenus dans les essais VPRNioli respectivement avec un prétraitement (α) et sans prétraitement (β) à l'eau à $900^\circ C$ pendant 20 minutes.

En premier lieu, nous voyons très nettement que le Ni-olivine montre de bien meilleures capacités au vaporeformage suite à un prétraitement à l'eau. Les rendements en hydrogène et en monoxyde de carbone ont doublé après 30 minutes avec des valeurs de $\eta_{[CO]}$ et de $\eta_{[H_2]}$ respectivement de 26% et de 87%. De plus on constate que la pente des courbes est plus importante à l'issue d'un prétraitement, ce qui montre que la réaction de vaporeformage est plus rapide.

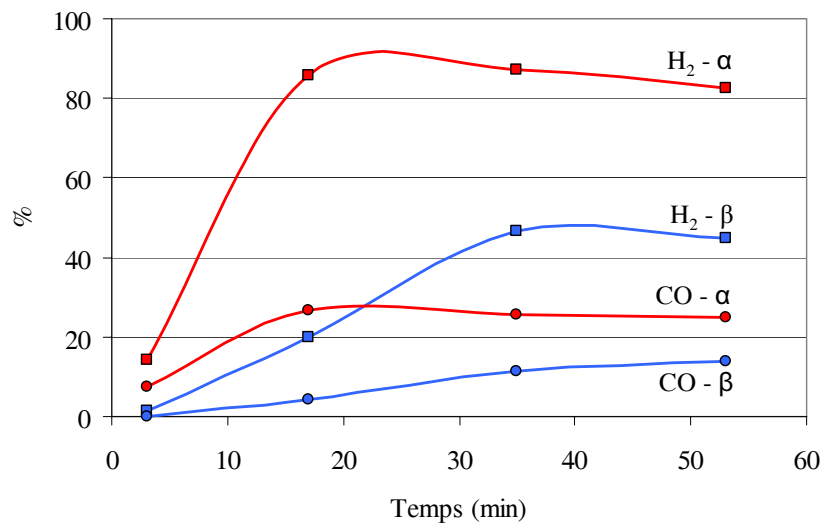


Figure 47: VPRNioli du MNP avec et sans prétraitement à l'eau à 900°C

En fait, lors du vaporeformage sans prétraitement, l'eau doit se décomposer en un premier temps selon la réaction (5-19) pour donner de l'hydrogène et un atome d'oxygène. Ensuite l'oxygène réagit avec le carbone du MNP pour former CO selon la réaction (5-20). Alors qu'avec un prétraitement préalable à l'eau, l'oxygène est déjà présent au sein du catalyseur et vient s'ajouter à celui produit lors du vaporeformage permettant ainsi d'augmenter considérablement le rendement de vaporeformage. En outre l'oxygène déjà présent permet de commencer la réaction de vaporeformage beaucoup plus vite, ce qui explique la pente des courbes plus élevée avec le prétraitement.



La combinaison des réactions (5-19) et (5-20) peut être globalisée sous la forme d'une réaction d'hydrogénation du carbone avec production de CO et de H₂ (5-5). Cela est tout à fait probable du fait de la présence d'un excès d'eau.



5.4.5 Influence du carbone sur l'activité du Ni-olivine

Il est connu que le dépôt de carbone désactive le catalyseur Ni-olivine, réduisant le taux de conversion. Pour mieux se rendre compte de l'activité du NiO, nous prendrons en compte les résultats avant la formation de ce dépôt. De plus, étant donné les améliorations apportées par un prétraitement à l'eau, nous avons également effectué ce prétraitement pendant 20mn, pour cette expérience.

Les mesures sont prises avant le temps de stabilisation des concentrations des gaz au bout de 15mn d'expérience. La Figure 48 représente les résultats obtenus dans les essais VPRNioli.

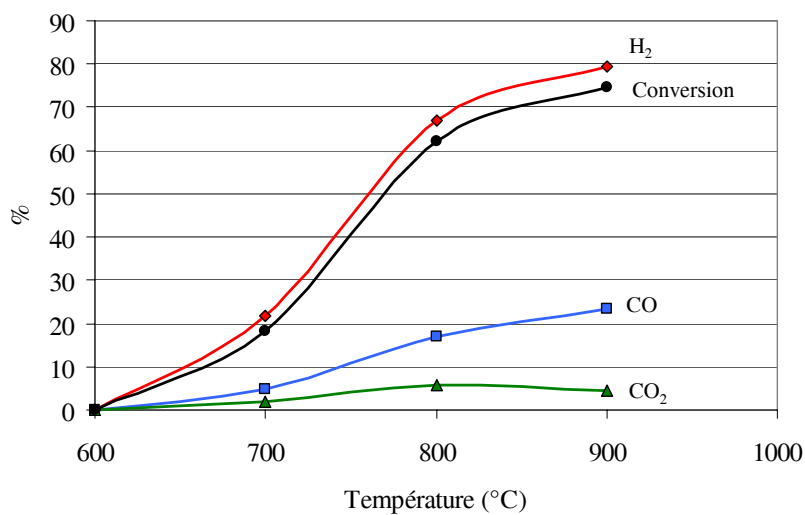
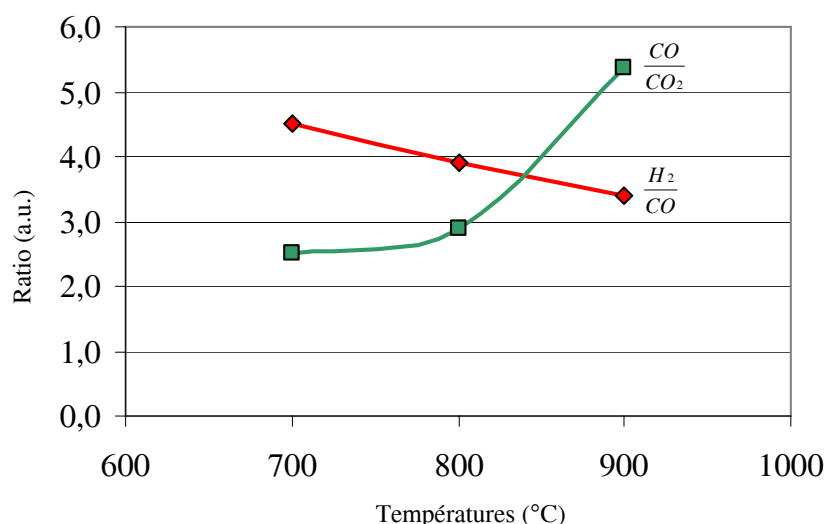
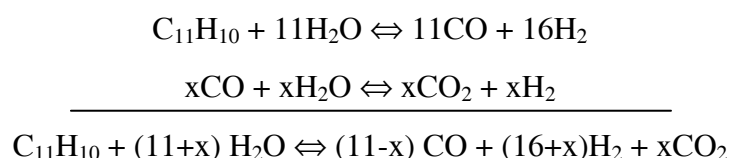


Figure 48: VPRNioli : résultats obtenus avant la formation de carbone

Au vu de ces résultats, nous pouvons constater que le taux de conversion est nettement plus important, avec en particulier une valeur de $\Gamma_{[C]} > 75\%$ correspondant au taux de conversion du MNP en CO et CO₂ à 900°C. Les rendements en hydrogène, monoxyde de carbone et en dioxyde de carbone sont également plus élevés avec notamment une valeur de $\eta_{[H_2]}$ de 80%. Le rapport H₂/CO (Figure 49) est de 3,4 à 900°C et augmente lorsque la température diminue, ce qui montre l'importance de la réaction du gaz à l'eau (5-2) et de manière concomitante la diminution de la réaction de Boudouard (5-4) lorsque la température augmente.

Figure 49: Rapport H_2/CO et CO/CO_2 en fonction de la température

Par conséquent, lors de la réaction de vaporeformage, une partie du monoxyde de carbone formé va réagir avec l'eau en excès via la réaction du gaz à l'eau pour former de l'hydrogène et du dioxyde de carbone. Ainsi nous pouvons écrire les bilans pour les deux réactions suivantes:



$$\text{Avec } \frac{H_2}{CO} = \frac{16+x}{11-x} = 3,4 \quad \rightarrow \quad x = 4,86 \approx 5$$

Nous pouvons réécrire l'équation sous une forme globale:



L'équation (5-21) nous donne un rapport CO/CO_2 de 1,2, or à 900°C nous avons un rapport de 5,4 ce qui implique une consommation de CO_2 et/ou une formation de CO , peut être due à un reformage à sec à haute température ou à la réaction de l'eau sur le carbone issu de la décomposition du MNP. Néanmoins le CO_2 accroît et/ou la formation de CO diminue, lorsque la température diminue, ce qui confirme nos précédents résultats.

Cette équation nous donne également un rapport eau/MNP de 16, alors qu'en pratique nous avons un rapport de 19. L'excès d'eau est insuffisant, ce qui peut expliquer la formation d'un dépôt de carbone assez important.

Ces résultats nous amènent à étudier de plus près l'influence et la contribution de la réaction du gaz à l'eau au bilan global. Cette réaction est donc étudiée séparément.

5.5 Etude de la réaction du gaz à l'eau (WGS)

5.5.1 Présentation du dispositif expérimental

Le système expérimental présenté sur la Figure 50 est le même que celui représenté pour le vaporeformage, mais le méthyl-naphtalène est remplacé par le monoxyde de carbone, introduit via une bouteille correspond à une concentration de 2,03% dans de l'argon.

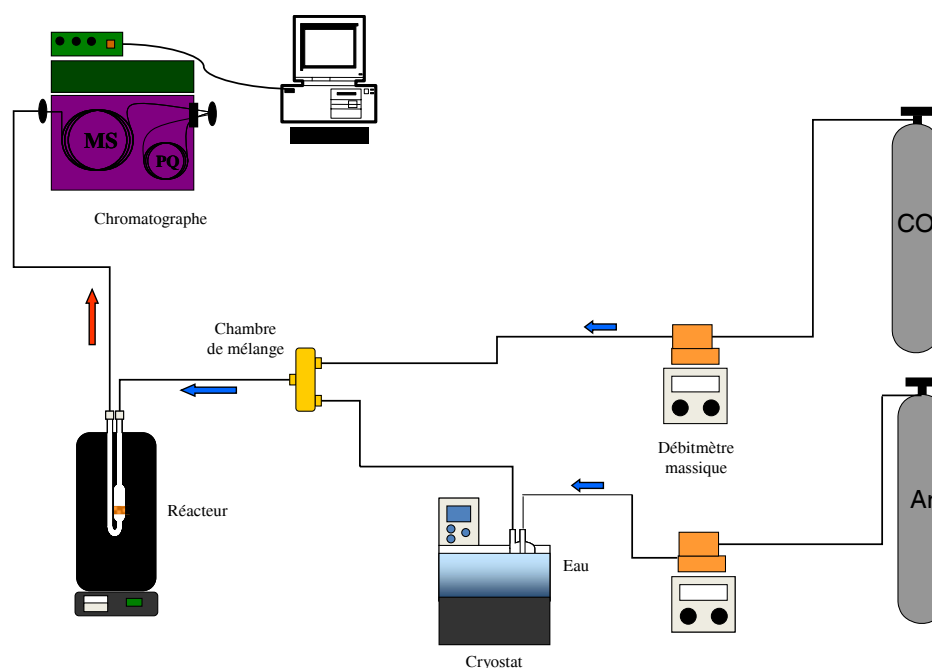


Figure 50: Dispositif expérimental de reformage

5.5.2 Protocole expérimental

L'eau est chauffée à 29°C avec un débit d'argon de 127ml/mn, le monoxyde de carbone est introduit avec un débit de 123ml/mn afin d'avoir un mélange composé de 10000ppm de monoxyde de carbone et de 20000ppm d'eau avec un débit total d'argon de 250ml/mn. Le

vaporeformage est effectué entre 600 et 900°C avec les catalyseurs à base d'olivine et de Ni-olivine.

5.5.3 La réaction du gaz à l'eau

Nous rappelons que la réaction du gaz à l'eau (5-2) correspond à un procédé classique, où l'eau (H₂O), sous la forme de vapeur, réagit avec du monoxyde de carbone (CO) pour produire de l'hydrogène (H₂) et du dioxyde de carbone (CO₂).



On peut citer le fait que cette réaction donne lieu à une technique industrielle utilisée dans le domaine des piles à combustible pour produire de l'hydrogène in situ [83,84].

La réaction (5-2) est exothermique et thermodynamiquement favorable à de basses températures comme le montre la Figure 51.

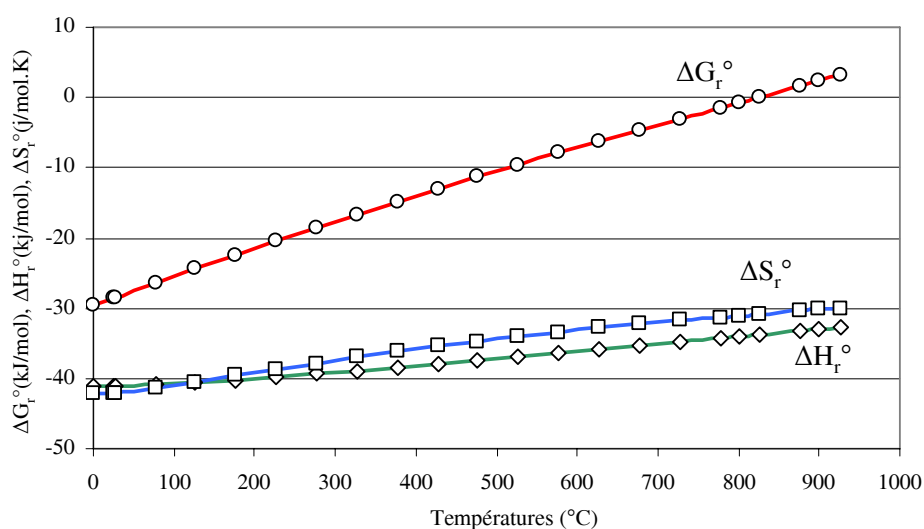
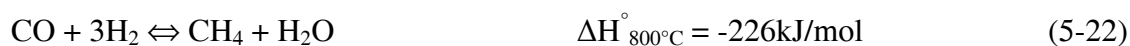
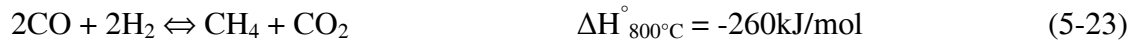


Figure 51: Les enthalpies de réaction du gaz à l'eau

La réaction du gaz à l'eau est une réaction simple dans son principe, mais qui peut donner lieu à des réactions secondaires, avec par exemple, formation de méthane par hydrogénation du monoxyde de carbone (5-22) (5-23), mais également du dioxyde de carbone selon la réaction (5-24) [83].





La Figure 52, représentant l'évolution des fonctions de Gibbs de ces réactions, montre que ces réactions sont thermodynamiquement improbables à partir de 600°C, contrairement à la réaction du gaz à l'eau qui a une valeur plus faible.

De plus, nous sommes dans les conditions d'une réaction d'oxydation partielle par un excès d'eau, ce qui rend ces réactions secondaires irréalisables.

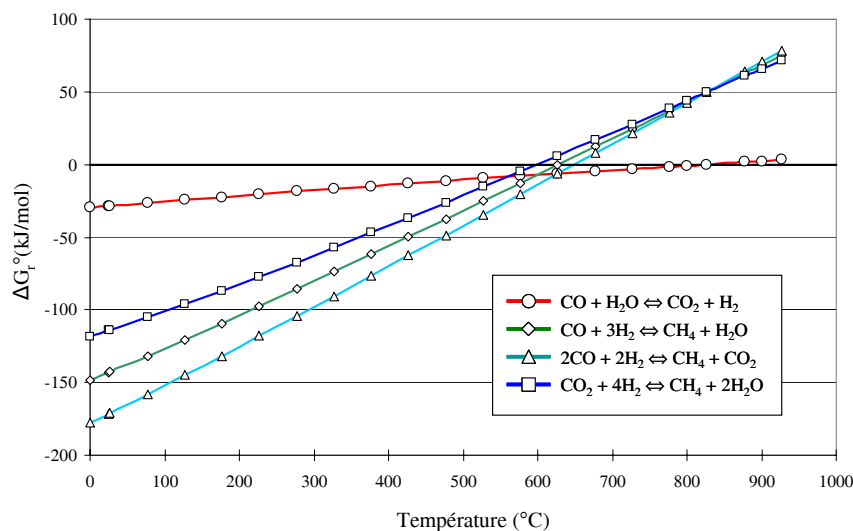


Figure 52: Fonction de Gibbs des réactions secondaires

D'autres réactions secondaires peuvent également être engendrées au cours de la réaction du gaz à l'eau. Ces réactions peuvent induire la formation de dépôt de carbone par la réaction de Boudouard (5-4) et les réactions de formation de carbone à l'eau (5-5) et (5-6).



La Figure 53, représente l'évolution des fonctions de Gibbs des réactions concernées par la formation du dépôt de carbone.

Les fonctions de Gibbs montrent que ces réactions sont thermodynamiquement non favorisées à partir de 600°C. De plus, la présence d'un l'excès d'eau dans nos conditions rend ces réactions improbables.

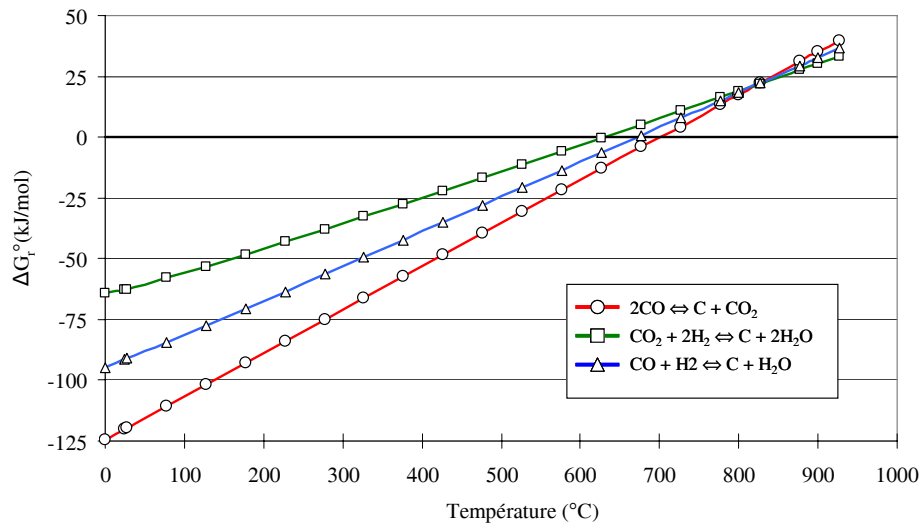


Figure 53: les fonctions de Gibbs pour les formations de carbone

5.5.4 Les calculs utilisés pour les rendements

Le taux de conversion et les rendements sont calculés à partir des valeurs obtenues par chromatographie. Les détails sont donnés comme suit :

Le taux de conversion est noté $\Gamma_{[C]}$, il est défini par la quantité de CO ayant réagi par rapport à la quantité de CO introduit.

$$\Gamma_{[C]} = \frac{[CO]_{in} - [CO]_{out}}{[CO]_{in}} \cdot 100 \quad (5-25)$$

En considérant la réaction (5-2) « idéale », CO_2 et H_2 sont les seuls produits attendus, par conséquent les rendements sont établis sur la base de la quantité théorique de CO_2 et de H_2 .



$$\text{Ainsi : } [CO_2]_T + [H_2]_T = 2 \cdot [CO]$$

Le rendement d'hydrogène, de dioxyde de carbone sont respectivement notés $\eta_{[H_2]}$, et $\eta_{[CO_2]}$.

$$\eta_{[H_2]} = \frac{[H_2]}{[CO_2]_r + [H_2]_r} \cdot 100 \quad (5-26)$$

$$\eta_{[CO_2]} = \frac{[CO]}{[CO_2]_r + [H_2]_r} \cdot 100 \quad (5-27)$$

5.6 Résultats de la réaction du gaz à l'eau WGS

5.6.1 Activité des catalyseurs

Les tests de réaction du gaz à l'eau ont été réalisés sur le catalyseur Ni-olivine et sur l'olivine seule, entre 300 et 900°C pour un rapport CO/H₂O de 1/2. Les données de conversion et les rendements sont présentées après stabilisation des concentrations en H₂, CO et CO₂.

La Figure 54 représente le taux de conversion de CO en présence d'olivine et de Ni-olivine.

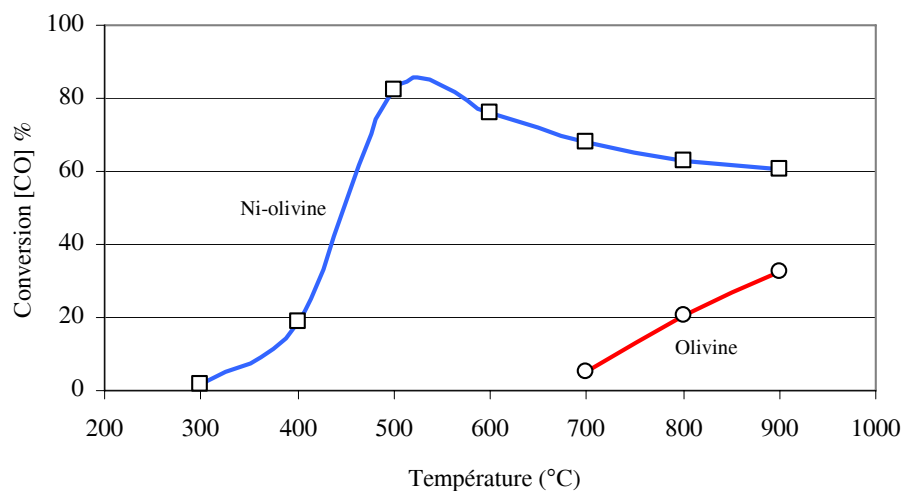


Figure 54: Taux de conversion de CO en fonction de la température

On peut conclure d'après ces résultats que l'olivine montre peu d'activité dans la réaction du gaz à l'eau. Ainsi, le taux de conversion est très faible entre 700 et 900°C. De plus, nous n'avons observé aucune activité aux faibles températures, contrairement au cas du Ni-olivine. Par ailleurs, les valeurs de taux de conversion avec le Ni-olivine décroissent entre 500 et 900°C ce qui est en adéquation avec les prévisions de la thermodynamique. Ainsi, la réaction présente un taux de conversion maximal de 82% à 500°C et seulement de 61% à 900°C. Le fer est connu pour favoriser la réaction du gaz à l'eau [70]. Ici, c'est le nickel qui semble

catalyser cette réaction. En présence de Ni-olivine, les rendements en hydrogène et en dioxyde de carbone (Figure 55) présentent les mêmes tendances que le taux de conversion. Ces rendements sont dépendants de la consommation du monoxyde de carbone et donc du taux de conversion. De ce fait, le rendement en CO est inversement proportionnel au taux de conversion.

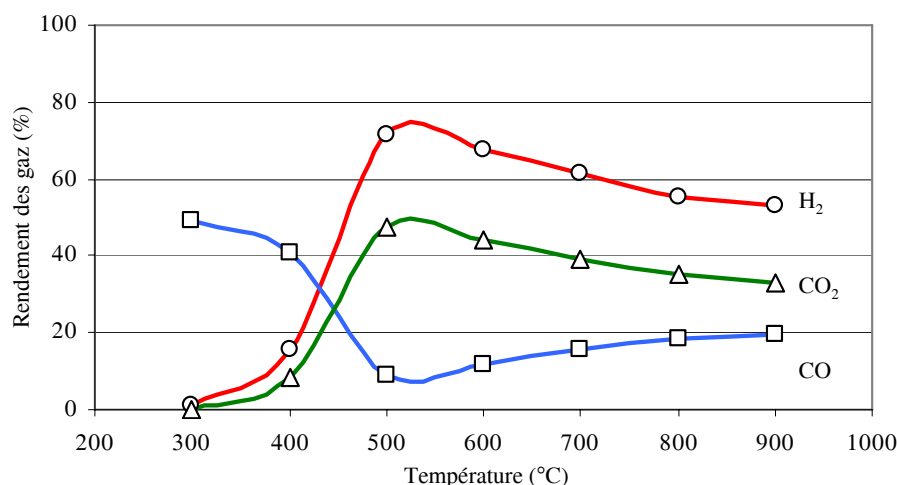


Figure 55: Rendement des gaz en fonction de la température en présence de Ni-olivine

Les catalyseurs olivine et Ni-olivine n'ont montré aucune désactivation et aucune formation d'un dépôt de carbone. Le bilan carbone révèle une concentration de CO₂ identique à la concentration de CO consommé. Par conséquent la réaction du gaz à l'eau (WGS) est l'unique réaction marquante au cours de ce processus.

De ce fait, selon la réaction du WGS, le rapport H₂/CO₂ est de 1. Néanmoins comme le montre la Figure 56, le rapport H₂/CO₂ a été trouvé supérieur à 1.

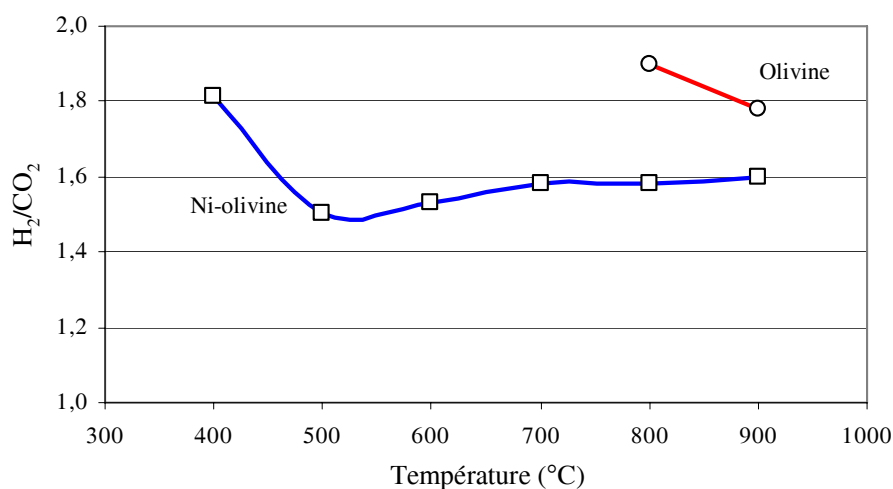


Figure 56: Rapport H₂/CO₂

Un rapport élevé indique une production d'hydrogène supplémentaire. L'hydrogène supplémentaire ne peut venir que de l'eau par décomposition celle-ci sur le fer, néanmoins les analyses chromatographiques n'ont décelé aucun pic d'O₂.

Les résultats suggèrent une décomposition de l'eau suivant la réaction (5-28).



Au sein de cette réaction l'oxygène (O*) pourrait rester piégé au cœur du catalyseur, où il resterait accessible comme le montre le cycle de la réaction du gaz à l'eau sur la Figure 57.

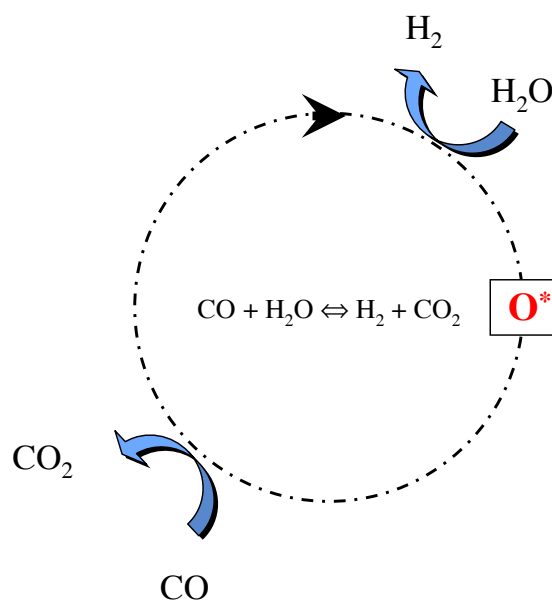


Figure 57: Cycle de la réaction du gaz à l'eau

Ce cycle permet de mettre en évidence l'action de l'O* dans les deux réactions. Il montre comment il est généré et comment il est utilisé. Par la suite on peut étendre ce cycle au vaporeformage du MNP, et modéliser le mécanisme réactionnel.

5.7 Mécanismes réactionnels

Dans cette étude, le vaporeformage du méthyl-naphtalène a montré l'importance de la réaction du gaz à l'eau, de la formation de carbone et du rôle de l'oxygène qui peut être apporté par l'eau. Ces mécanismes peuvent être rassemblés dans un schéma réactionnel représenté sur la Figure 58.

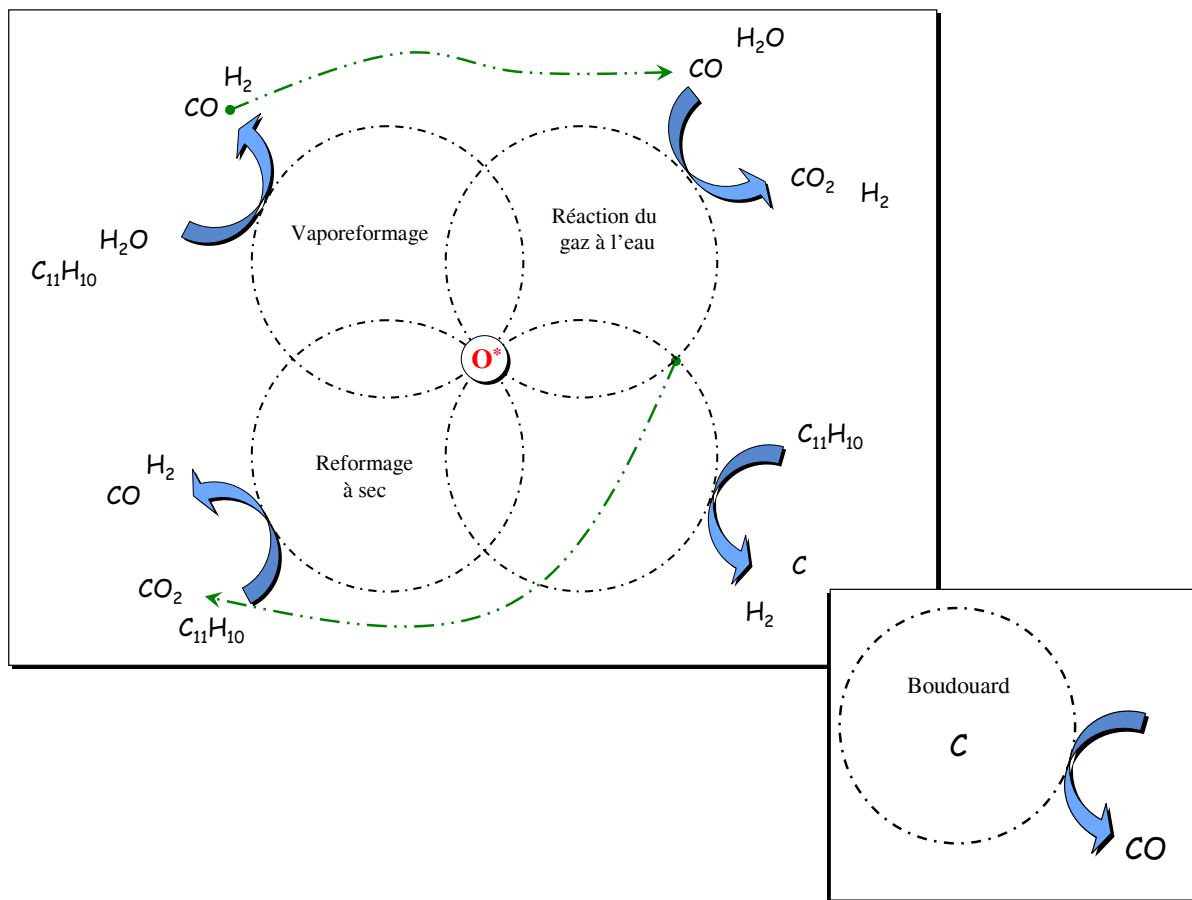


Figure 58: Mécanismes réactionnels

Dans un premier temps, le vaporeformage du MNP produit du H_2 et du CO qui va servir à la réaction du gaz à l'eau. Ensuite, le CO_2 issu de cette réaction pourra réagir via le reformage à sec pour donner H_2 mais également du CO . Enfin, le carbone formé par la décomposition du MNP et par la réaction de Boudouard pourra réagir avec l'eau en excès pour donner H_2 , CO et CO_2 . Ainsi, l'oxygène radicalaire produit en permanence par la décomposition de l'eau sur le fer alimente et fait tourner ces cycles en continu.

Cet oxygène sous forme radicalaire joue un rôle fondamental au niveau de ces réactions. Il n'est pas sans rappeler un rôle identique joué par O^* dans les réactions catalytiques de réduction des NO_x [121].

Ces expériences de vaporeformage ont été menées dans un laps de temps très court et n'ont pu être approfondies via un plus grand nombre de tests. Néanmoins, nous avons été en mesure de répéter ces expériences avec d'autres masses de catalyseurs pour faire varier le temps de contact.

5.7.1 Influence du temps de contact lors de la réaction du gaz à l'eau

Le temps de contact (t_c) entre le gaz et le catalyseur, exprimé en secondes, est un paramètre important. Il est défini suivant l'équation (5-29):

$$t_c = \frac{m_{cata}}{Q \cdot \rho_{cata}} \quad (5-29)$$

Où m_{cata} et $\hat{e}_{cata}$ sont respectivement la masse et la densité apparente du catalyseur et Q le débit total de gaz.

Le débit total ne pouvant être changé, les temps de contact sont modifiés en changeant la masse de catalyseur dans le réacteur.

Trois différents temps de contact ont été étudiés dans le cas de l'olivine et du Ni-olivine. Les données sont rassemblées dans la Figure 59.

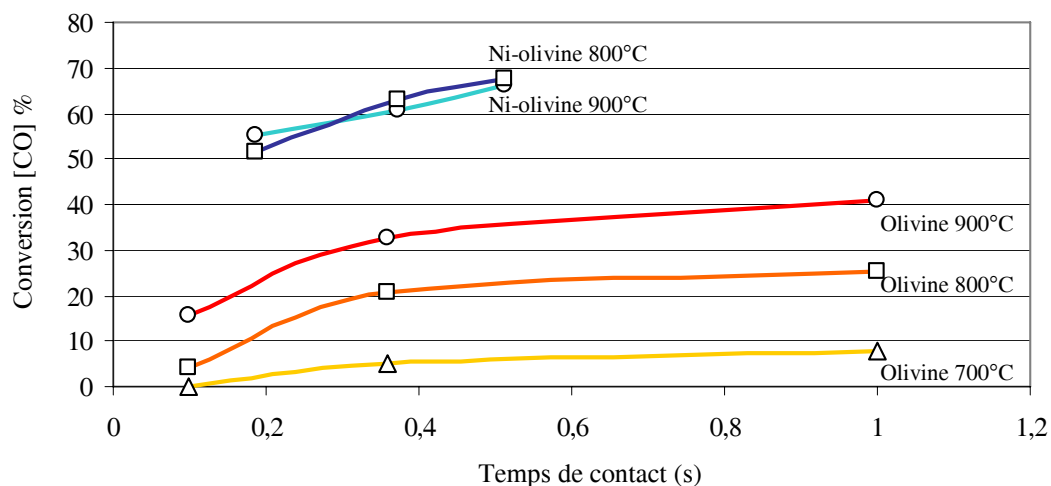


Figure 59: Variation des temps de contact

Quelle que soit la température, aussi bien dans le cas de l'olivine que celui du Ni-olivine, le taux de conversion dépend du temps de contact. Toutefois cette expérience correspond à une étude préliminaire et ne permet pas d'en déduire des conclusions définitives, et pour cela il est nécessaire de pousser cette étude plus loin via des plans d'expérience, faisant varier des paramètres pertinents comme par exemple le rapport $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$, la masse et la taille des grains des catalyseurs, qui est un facteur important en terme de contact.

Aux cours de ces diverses expériences, nous avons pu mettre en évidence l'importance du catalyseur Ni-olivine qui présente une aptitude efficace à l'élimination du MNP et à la réaction du gaz à l'eau.

Dans ce contexte, il était important de caractériser ces catalyseurs par des méthodes physico-chimiques, avant et après les expériences

5.8 Caractéristiques des catalyseurs Ni-olivine après vaporeformage

La caractérisation des catalyseurs Ni-olivine après le vaporeformage du méthyl-naphtalène et après la réaction du gaz à l'eau a été réalisée au moyen de la DRX et par MEB

5.8.1 Analyse par diffraction des rayons X

La Figure 60 présente les diffractogrammes du Ni-olivine, respectivement après le vaporeformage (VPR) et après la réaction du gaz à l'eau (WGS), comparés à celui du Ni-olivine brut avant utilisation.

Tout d'abord, on notera l'absence des raies caractéristiques du NiO ($2\theta = 37,3^\circ$, $43,1^\circ$ et $62,7^\circ$) sur les diffractogrammes VPR et WGS, ainsi qu'une réduction partielle de Fe_2O_3 (raie principale $2\theta = 30,2^\circ$). Cela montre les modifications structurales subies par le catalyseur. De plus, les raies de diffraction correspondant au Ni métal ou à l'alliage Fe-Ni ($2\theta = 44,5^\circ$, $51,7^\circ$, $76,1^\circ$ et $92,9^\circ$) sont observées pour tous les échantillons VPR et WGS. La réduction de l'oxyde de nickel est par conséquent très marquée [106]. Néanmoins, la raie ($2\theta = 37,3^\circ$) subsiste pour laquelle nous avons précisé que la présence de la phase NiO ne peut pas être différenciée de la solution solide NiO-MgO.

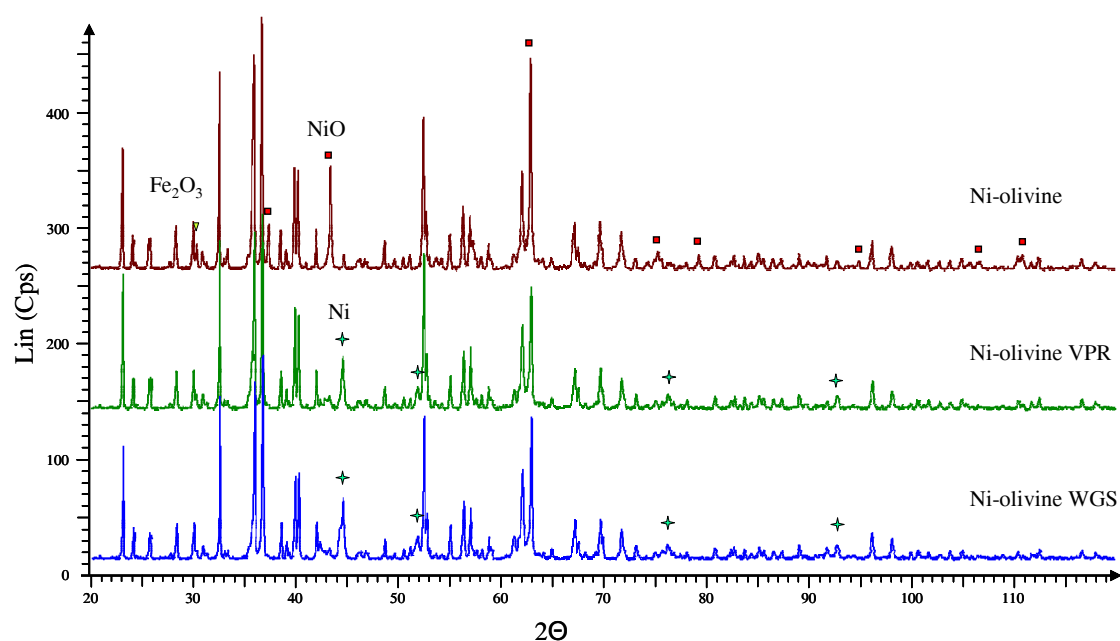


Figure 60: Diffractogrammes du Ni-olivine avant et après expériences

5.8.2 Analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Figure 61 présente la microscopie électronique à balayage sur les grains en coupe du Ni-olivine après vaporeformage, associée à la microanalyse X (Figure 62) où la ligne rouge sur l'image MEB correspond strictement à l'abscisse en μm de la Figure 62 (EDX). Ces analyses ont été réalisées à l'université de Technologie de Gliwice.

Dans un premier temps, on peut noter que tout le nickel reste localisé à la surface du grain. La faible teneur en oxygène montre que le nickel est bien sous forme métal Ni avec un rapport Ni/(Fe+Mg) de 2,2 en surface. Le fer est également présent en très faible teneur, pouvant mener à un alliage Fe-Ni avec le nickel.

De son côté, le rapport Mg/Si est proche de 1,5 à l'intérieur du grain (distance de 1 à 15 μm) et de 2,3 à la surface du grain (distance de 22 à 32 μm). De plus, le rapport Si/O est proche de 2 à l'intérieur du grain et de 0,9 en surface. Ceci montre la présence d'une quantité de magnésium non négligeable par rapport au silicium en surface du grain. Cela peut montrer l'existence d'un nouveau composé, le taux d'oxygène plus élevé pouvant laisser supposer la présence de MgO en surface du grain.

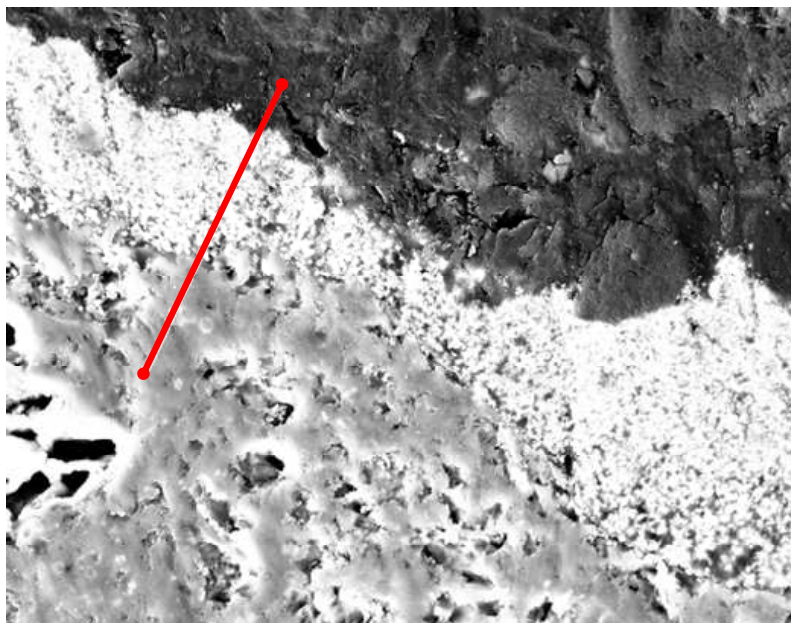


Figure 61: Coupe du Ni-olivine après vaporeformage

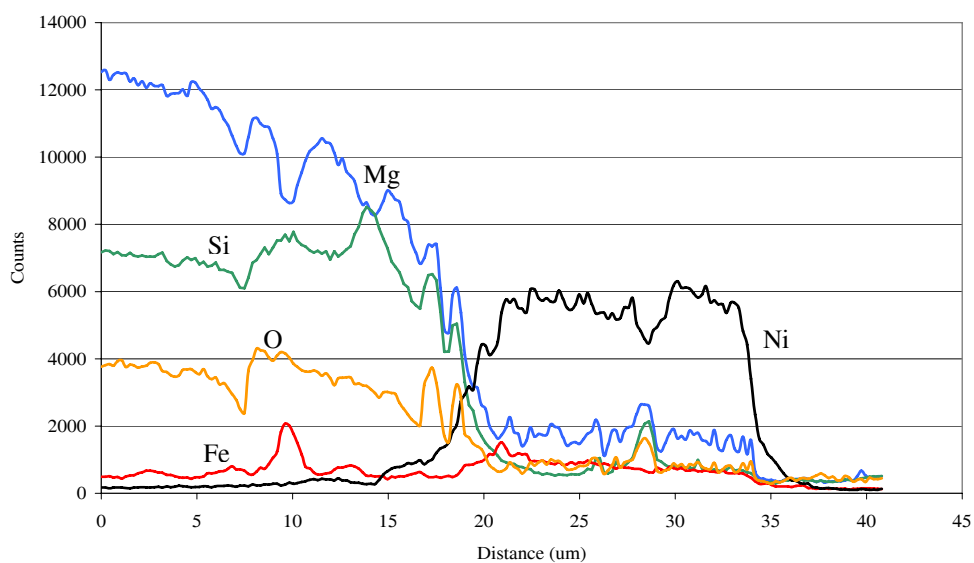


Figure 62: Analyse X du Ni-olivine après vaporeformage

La Figure 63 présente la microscopie électronique à balayage sur les grains en coupe du Ni-olivine après la réaction du gaz à l'eau, associée à la microanalyse X (Figure 64).

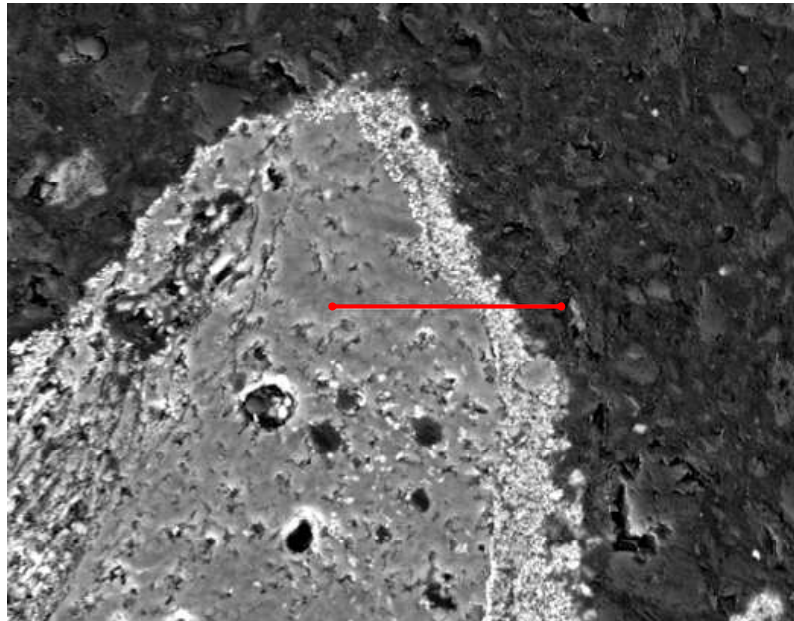


Figure 64: Coupe du Ni-olivine après la réaction du gaz à l'eau

L'analyse X présente les mêmes caractéristiques que pour la réaction du vaporeformage. Le nickel est concentré à la surface du grain. La faible teneur en oxygène montre que le nickel est bien sous forme métal Ni avec un rapport Ni/(Fe+Mg) de 2 en surface. Le fer est également présent en très faible teneur, pouvant mener à un alliage avec le nickel.

Le rapport Mg/Si est proche de 1,4 à l'intérieur du grain (distance de 1 à 25 μ m) et de 2,4 à la surface du grain (distance de 34 à 40 μ m). Le rapport Si/O est proche de 2 à l'intérieur du grain et de 0,8 en surface ce qui suppose la présence de MgO en surface du grain.

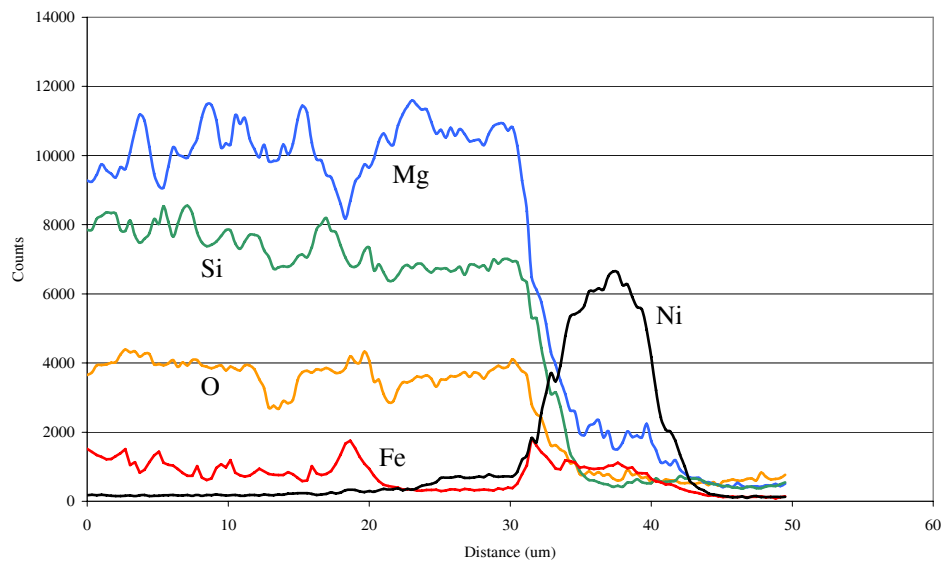


Figure 63: Analyse X du Ni-olivine après vaporeformage

5.9 Conclusion

L'étude sur le vaporeformage du méthyl-naphtalène a montré des résultats intéressants qui peuvent être très utiles pour une meilleure compréhension des mécanismes de gazéification, et par ailleurs pour mieux appréhender l'élimination des goudrons.

L'olivine, utilisée comme référence en gazéification, a montré peu d'activité au vaporeformage, contrairement au Ni-olivine qui a présenté une grande efficacité, et de manière spectaculaire après un prétraitement à l'eau. Cela nous a permis de mettre en exergue le rôle important de la décomposition de l'eau et subséquemment du stockage de l'oxygène monoatomique sous forme radicalaire au sein du catalyseur.

Le vaporeformage du méthyl-naphtalène a permis de montrer la présence de réactions secondaires, telle que la réaction du gaz à l'eau (WGS), qui de ce fait, a été étudié séparément. Cette dernière réaction a confirmé l'importance de la décomposition de l'eau au sein du catalyseur par libération d'hydrogène et stockage de l'oxygène sous forme radicalaire. Ce dernier joue un rôle fondamental au niveau des 4 réactions principales, fonctionnant en boucle de manière simultanée.

En dernier lieu, l'analyse physicochimique en MEB et en DRX du Ni-olivine a permis de mettre en évidence la réduction de l'oxyde de nickel en nickel métal après réaction avec la formation de l'alliage Fe-Ni. De plus après oxydation sous air à 900°C, le catalyseur peut être réutilisé.

Conclusion générale

L'objectif de notre étude était de montrer l'intérêt d'utiliser le *Miscanthus X giganteus* en gazéification, dans des conditions catalytiques, pour la production de gaz de synthèse. Ainsi, nous rappelons que c'est la première fois qu'une étude complète a été consacrée à la gazéification du miscanthus. Ce procédé de conversion thermochimique met en œuvre différentes réactions complexes dont une des conséquences néfastes concerne la formation de goudrons qui peut être éliminée par vaporeformage catalytique. Dans ce procédé, afin de mieux évaluer l'activité des catalyseurs, nous avons porté notre choix sur le méthyl-naphtalène comme composé modèle pour les différents tests réalisés.

En premier temps, nous avons montré que le miscanthus est une ressource biomasse présentant des caractéristiques intéressantes qui permettent d'envisager sa valorisation dans de nombreux domaines; agricole, bâtiment ou encore industriel... De plus, il a une composition typique d'une biomasse et c'est par conséquent un excellent combustible avec en plus, un cycle de carbone proche de zéro, ce qui en fait un bon candidat pour la production de gaz de synthèse par gazéification.

Dans un deuxième temps, nous avons décliné les différents processus de gazéification existant. Ainsi nous avons choisi le système à lit fluidisé d'autant qu'il s'est avéré adapté pour la réduction des goudrons. En outre, l'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter le rendement en gaz et d'améliorer leur pureté au détriment de la formation des goudrons.

Parmi les différents catalyseurs utilisés, l'olivine est la plus souvent employée et dans notre cas, peut servir de référence car elle présente de nombreuses avantages, en terme de comportement thermique et mécanique. L'ajout d'un métal comme le nickel permet d'améliorer le système catalytique. Le nickel, très souvent utilisé, a montré une grande efficacité, notamment pour l'amélioration des rendements en gaz de synthèse et pour l'élimination des goudrons. En ce qui concerne la nature des goudrons formés, les protocoles et les techniques analytiques que nous avons utilisés ont permis de détecter une majorité de structures correspondant à des HAPs (en particulier le naphtalène). Ces composés, obtenus à haute température, même en quantités limitées, peuvent être à l'origine de problèmes d'encrassement des éléments du réacteur, et d'impureté dans les gaz, c'est pourquoi leur élimination la plus complète possible doit être envisagée. Ainsi, dans un procédé de gazéification, cette élimination peut s'effectuer via l'utilisation d'un deuxième catalyseur, installé sur le passage des gaz, et utilisant le principe du vaporeformage.

Dans ce contexte, afin de mieux comprendre les réactions qui se déroulent et d'évaluer l'activité d'un catalyseur, le reformage catalytique, à sec (en présence de CO_2) ou en présence de vapeur d'eau, est souvent étudié sur des composés modèles (méthane ou toluène). Dans notre cas, nous avons choisi le méthyl-naphtalène, qui est bien représentatif des goudrons produits dans les conditions de nos expériences.

En termes de bilan de notre contribution à l'étude de la gazéification du MXG, nous pouvons faire ressortir les points suivants.

a) Expériences de gazéification :

Nous avons clairement mis en évidence l'influence des trois paramètres qui sont apparus les plus importants d'après nos résultats : la température, la taille des granulés de MXG et le choix des catalyseurs.

- Au cours de ces expériences, nous avons confirmé que la température était un facteur déterminant, ce qui n'est pas un résultat surprenant. En effet plus la température est élevée, plus les rendements en gaz sont élevés. Au vu de nos résultats, on peut cependant raisonnablement prévoir qu'une température optimale de gazéification du MXG se situe entre 850 et 900°C, cette dernière valeur semblant représenter une limite.
- L'utilisation de granulés de 6mm de diamètre (au lieu de 8mm dans les premières expériences) nous a permis d'optimiser et de mieux réguler les débits de gaz et le chargement de la biomasse dans le réacteur.
De part sa taille, le granulé se casse en formant des morceaux de différentes tailles ainsi que des particules, ce qui provoque un débit fluctuant. Au contraire plus le granulé est petit et plus la cassure est nette, sans débris, impliquant ainsi un débit plus constant.
- L'utilisation de l'olivine a montré des performances correctes en termes de rendements et de réduction des goudrons. Ces performances ont été largement améliorées par l'utilisation du nickel incorporé sous forme d'oxyde dans l'olivine.
- Le MXG s'est révélé être un bon candidat en terme de gazéification. En effet, la deuxième campagne d'expérience a permis d'améliorer les résultats, qui sont prometteurs et par ailleurs, tout à fait comparables à ceux obtenus avec d'autres biomasses employées (coques d'amande, noyaux d'abricot, paille, sciures de pin...). Ainsi, à 800°C, nous avons

obtenu avec le Ni-olivine un rendement de 1,9 Nm³/kg daf avec un gaz de synthèse contenant plus de 50% d'hydrogène

b) Caractérisation de l'état des catalyseurs, avant et après utilisation

La caractérisation structurale des catalyseurs, au moyen des techniques MEB, EDX et DRX, nous a permis de mieux interpréter les différents résultats obtenus en gazéification. Ces analyses ont confirmé que l'olivine est formée d'une matrice de silicate de magnésium. Au sein de cette matrice l'oxyde de fer est réparti sous forme d'agrégats reliés entre eux par des ramifications. La préparation du catalyseur à base de nickel, réalisé à Strasbourg, consiste à enrober l'olivine avec de l'oxyde de nickel.

Le Ni-olivine a montré une grande efficacité avec notamment de hauts rendements en hydrogène et de faibles quantités de goudrons. Néanmoins, les analyses ont mis en évidence le fait que ce catalyseur, plus complexe que l'olivine de base, a présenté un certain nombre d'inconvénients liés aux points suivants :

- Formation d'un alliage entre le fer et le nickel, à priori sans activité catalytique. Le fer migre à la surface du grain pour se mélanger avec le nickel et former cet alliage à haute température.
- Après oxydation du catalyseur, cet alliage se retrouve sous forme d'un mélange intimement lié d'oxyde de nickel et d'oxyde de fer.
- Formation de dépôt de carbone autour du catalyseur, ce qui le désactive. Ce phénomène est assez courant et n'est pas forcément dû au seul catalyseur.

En outre, il a été montré une grande réactivité du Ni-olivine dans un réacteur à lit fluidisé double, contenant une zone de gazéification et une zone de combustion où le test a été mené sur 30 heures à 850°C [122]. Néanmoins, Il reste à trouver des solutions réalistes aux problèmes évoqués (préparation du catalyseur, réduction optimisée de la température...)

c) Récupération et analyse des goudrons

➤ Récupération des goudrons

Un des problèmes importants que nous avons rencontré a été de trouver un système permettant de récupérer la totalité des goudrons produits dans le réacteur.

Le système de piégeage par les condenseurs permet de récupérer une partie des goudrons entraînés par la condensation de l'eau, mais cependant, nous avons observé qu'une partie non miscible à l'eau reste fixée sur les parois des condenseurs et ne peut être récupérée que par une extraction utilisant des quantités importantes de solvant organique.

Par contre, l'utilisation de l'isopropanol dans des barboteurs semble efficace et permet de récupérer une fraction représentative de l'ensemble des familles de composés présents dans les goudrons.

Dans tous les cas, l'analyse des goudrons s'avère problématique car il est nécessaire d'éliminer l'eau via une extraction aux solvants, ce qui entraîne une perte non négligeable de certains composés organiques, notamment les plus volatils (par exemple, le toluène) lors de l'évaporation du solvant.

➤ Analyse des goudrons

Les performances d'un procédé de gazéification se démontrent par les rendements et la qualité des gaz de synthèse obtenus, mais également par la nature et la quantité des goudrons produits qui sont généralement compris entre 1 et 10%. Même si il s'est avéré très difficile, voir impossible, d'évaluer avec précision la quantité de goudrons produits, nous pouvons affirmer que dans nos expériences les quantités sont restées à des niveaux faibles (moins de 3% à 800°C en présence d'olivine et moins de 2% à 800°C en présence de Ni-olivine).

A partir de 800°C la nature des goudrons varie peu, correspondant à des familles de composés prévues par la littérature (dérivés benzéniques et HAPs tels que le naphthalène).

Il faut noter que les résultats analytiques obtenus dépendent énormément des protocoles utilisés, en particulier en termes de récupération et d'extraction par des solvants. De ce fait, il est nécessaire de mettre au point un procédé universel qui permet de mener ces analyses afin d'obtenir des résultats précis du point de vue qualitatif et quantitatif. Cette approche passe par une technique comme la chromatographie planaire couplée avec la détection par fluorescence UV, actuellement développé au sein du LCME (thèse en cotutelle de Manuela Di Marcello).

d) Vaporeformage du méthyl-naphtalène

➤ Résultats

Parmi les différents composés organiques identifiés dans les goudrons, le méthyl-naphtalène a été choisi comme composé modèle pour le vaporeformage. Au vu des résultats de nos expériences, l'olivine s'est révélée peu efficace au reformage avec un très faible taux de conversion (4%), contrairement au Ni-olivine qui a permis d'obtenir un mélange CO, H₂ correspondant à des taux de conversion allant jusqu'à 30%.

Par ailleurs, les tests de vaporeformage du MNP à permis de mettre en évidence trois points importants :

- L'importance de la réaction du gaz à l'eau, qui est prédominante. Toutefois, la complexité du mécanisme réactionnel a été démontrée par l'existence d'autres réactions secondaires: la réaction de Boudouard, la réaction de décomposition du MNP, ainsi que sa réaction avec le CO₂ (reformage a sec).
- Nous avons pu montrer l'influence déterminante de l'eau sur la réactivité du catalyseur à base de Ni-olivine. Cela se traduit par un taux de conversion remarquable qui a plus que doublé (passant de 30 à 75%). Par conséquent, il est certain que la réaction de décomposition de l'eau prend une part importante lors du vaporeformage. Nous avons montré l'aptitude du catalyseur à décomposer l'eau pour former de l'hydrogène et un atome d'oxygène radicalaire restant à disposition au sein du catalyseur.
- Désactivation du catalyseur par le dépôt de carbone. Ce phénomène est assez courant et n'est pas forcément dû au seul catalyseur.

➤ Analyse des catalyseurs

Comme pour la gazéification, l'analyse des catalyseurs a été réalisée par MEB, EDX et DRX. Tout d'abord, on peut relever le fait que, contrairement au cas de la gazéification, le Ni-olivine a présenté une plus grande résistance structurelle, ce qui a permis de le réutiliser dans les mêmes conditions. En fait, Le nickel s'est retrouvé sous forme métallique après chaque expérience avec la formation d'un alliage Fe-Ni.

Pour conclure, un schéma (Figure 58) des mécanismes réactionnels a pu être proposé et soulignant le rôle déterminant de la décomposition de l'eau générant de l'hydrogène et un atome d'oxygène radicalaire « circulant » permettant d'alimenter les différentes réactions intervenant durant le vaporeformage.

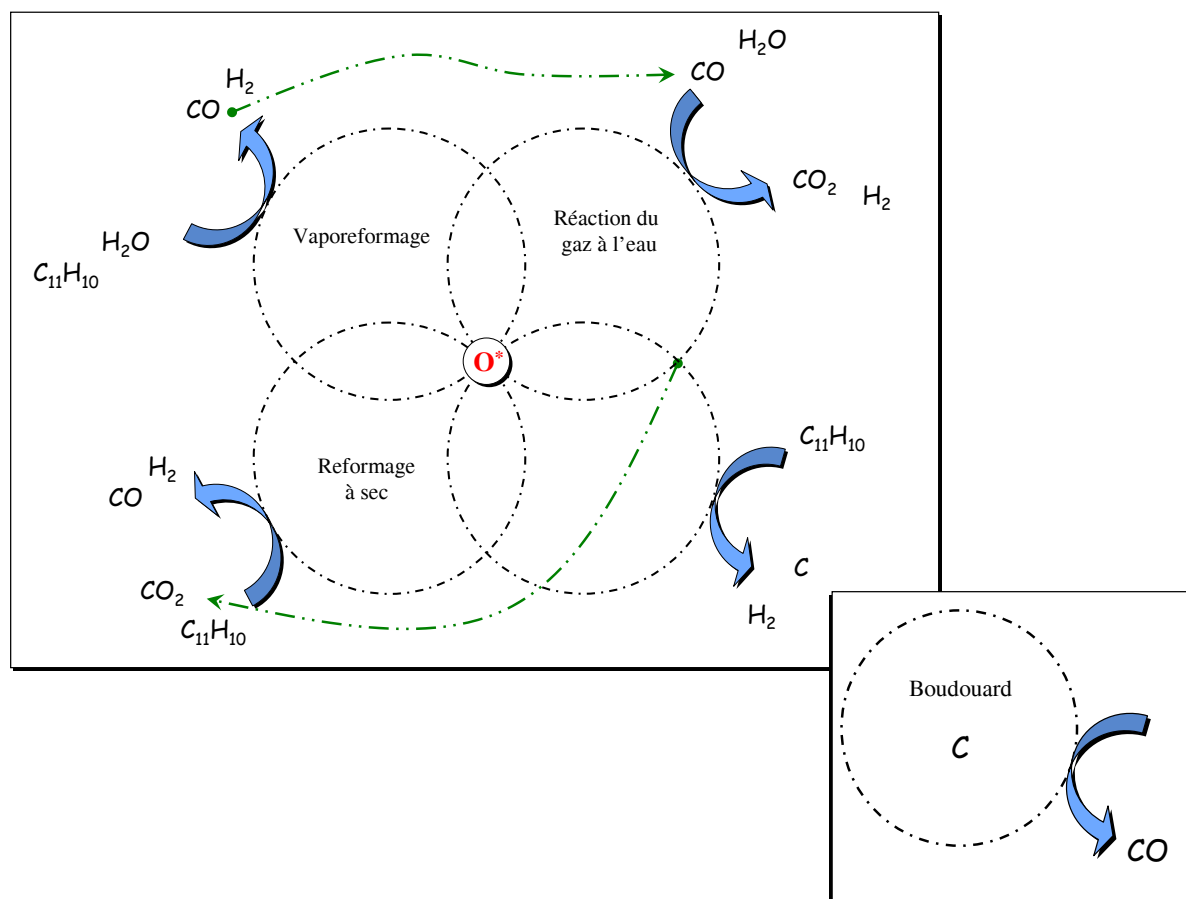


Figure 58 : Mécanismes réactionnels

On peut signaler que ce mécanisme faisant intervenir l'oxygène radicalaire a déjà été proposé par ailleurs pour d'autres réactions catalytiques comme le DeNOx [121].

Perspectives

Nous rappelons que cette étude préliminaire est la première consacrée à la gazéification du *Miscanthus X giganteus*. Ce travail pourra donner lieu à de nouveaux développements orientés sur les points suivants.

- Amélioration du réacteur pilote à lit fluidisé en intégrant un système de vaporeformage des goudrons. Cela permettrait d'utiliser deux types de catalyseurs (olivine seule au sein du réacteur principale et Ni-olivine par exemple en lit fixe).
- Amélioration de la récupération des condensats (goudrons dans l'eau). Le système de barbotage dans l'isopropanol est prometteur, mais doit être optimisé afin de pouvoir recueillir la totalité des condensats.
- Amélioration du protocole d'analyse des goudrons. Selon les techniques actuellement utilisées (évaporation, décantation, extraction ...), la nature et la quantité des composés peuvent varier de manières significatives. De plus, il est connu que les goudrons ne se conservent pas et tendent à se dégrader dans le temps.
Dans ce contexte l'analyse par TLC fluorescence semble une technique prometteuse, qui permet en particulier d'analyser in situ les condensats sans aucune séparation ni traitement préalable.
- Par ailleurs, il serait intéressant d'étudier le vaporeformage de composés aromatiques plus condensés tel que l'anthracène ou le pyrène, ainsi que des mélanges de plusieurs goudrons afin de mieux modéliser les mécanismes de formation des goudrons.
- Etude de nouveau catalyseur, avec notamment en essayant de trouver une alternative intéressante au nickel, qui a montré de faibles capacités de régénération et de résistance mécanique et qui est connu par ailleurs, pour sa toxicité. Dans cette perspective la cérine zirconée pourrait être un candidat intéressant.

Note personnelle

Au cours de cette thèse, j'ai dû m'organiser, acquérir une méthode de travail, être le plus autonome possible, afin de valoriser des informations et de les exposer de façon concrète. Le plus important a été la responsabilisation, et la prise en main d'un sujet du début à la fin.

La thèse fût une remarquable expérience qui m'a appris beaucoup de choses: la rigueur, la gestion d'un projet, ainsi que la rédaction de rapports, et la communication qui sont peu évidentes dans mon cas personnel.

Je trouve qu'un des bons aspects de la recherche est qu'elle comporte de multiples connexions, entre des personnes de différents pays, de différentes disciplines... C'est en cela que je trouve le monde de la recherche riche, et notamment, à travers mes collaborations aux quelles j'ai pu participer.

C'est très enrichissant.

Annexes

Annexe I



INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL

41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1

tel: 32/2710041

fax: 32/2710809

e-mail: office@koala.ichpw.zabrze.pl

CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATIONS

REPORT

on

Energetic and emission tests of combustion of Miscanthus grass pellets and straw

Orderer:

*UFR Sciences Fondamentales Appliquees
Rue du General Delastraint
57070 Metz Cedex, France*

Elaborated by:

M.Sc. Eng. Jerzy Raińczak
M.Sc. Eng. Piotr Hrycko

Zabrze, June 2005

1. Grounds for work realization

This research work was made on the basis of the contract no 3.17/2005 concluded between UFR Sciences Fondamentales Appliquees, Rue du General Delastraint, 57070 Metz Cedex, France and the Institute for Chemical Processing of Coal (IChPW), ul. Zamkowa 1, 41-803 Zabrze. The tests concerned the combustion process of biomass in the form of straw and pellets of Miscanthus grass.

2. Scope of work realization

The work encompassed the following scope of tests:

- Analysis of physical and chemical properties of fuel (straw of Miscanthus grass):
 - technical analysis: W_t^r , W^a , A^a , V^a , V^{daf} , Q_s^a , Q_i^a , Q_i^r ,
 - elementary analysis: C, H, N, S, O, Cl, F,
 - alkalis in ash content determination: Na_2O , K_2O .

- Performance of the combustion test of the Miscanthus grass' pellets in the boiler with an automatic fuel delivery with the power of 25 kW:
 - Performance of fuel combustion test,
 - Performance of energetic balance of combustion process,
 - Determination of concentration of emitted pollution (CO , CO_2 , SO_2 , NO_2 , dust, TOC, PAHs, B(a)P),
 - Determination of concentration of emitted constituents from VOC group (CH_4 , C_2H_6 , $C_3H_6 + C_3H_8$, $n-C_4H_{10}$, C_5H_{12} , Pentane, Acetone, 2 - methylpentane, Hexane, Methyl ethyl ketone, Cyclohexane, Heptane, 4 - methyl heptane, Octane, Nonane, Propylbenzene, Mesitylene, Decane, 1,2,4 - triethylbenzene, Benzene, Toluene, p - xylene + m - xylene, o-xylene),
 - Determination of indices of emitted pollution.

- Performance of the combustion test of the Miscanthus grass' straw in the chamber type boiler with the power of 60 kW with an automatic fuel delivery:
 - Performance of fuel combustion test,
 - Performance of energetic balance of combustion process,

- Determination of concentration of emitted pollution (CO, CO₂, SO₂, NO₂, dust, TOC, PAHs, B(a)P),
- Determination of concentration of emitted constituents from VOC group (CH₄, C₂H₆, C₃H₆ + C₃H₈, n-C₄H₁₀, C₅H₁₂, Pentane, Acetone, 2 - methylopentane, Hexane, Methyl ethyl ketone, Cyclohexane, Heptane, 4 - methyl heptane, Octane, Nonane, Propylbenzene, Mesitylene, Decane, 1,2,4 - triethylbenzene, Benzene, Toluene, p - xylene + m - xylene, o-xylene),
- Determination of indices of emitted pollution.

3. Methodics of tests

The tests of physical and chemical properties as well as energetic and emission tests of combustion were carried out for the fuel samples delivered by the Orderer.

Physical and chemical properties of fuel were determined according PN standards and as per the procedures binding in the Accredited Group of Laboratories of IChPW (PCA certificate no AB 081), i.e.:

- moisture content determination	PN-80/G-04511, p. 2.3.2
- ash content determination	PN-80/G-04512/Az1
- volatile matter contents determination	PN-G-04516:1998
	PN-G-04560:1998
- carbon and hydrogen contents determination	PN-G-04571:1998
- sulfur contents determination	PN-G-04584:2001
- nitrogen contents determination	PN-G-04571:1998
- combustion heat and calorific value	Q/ZK/P/15/03/B

Energetic and emission tests according the below specified procedures elaborated for the purpose of fuel and boilers testing based on the Polish and European standards:

- Procedure Q/ZS/P/15/01/A "Determination of combustion efficiency",
- Procedure Q/ZS/P/15/02/A "Determination of indices for pollution emission during combustion of solid fuels and biomass",
- Procedure Q/ZF/P/15/03/B "Determination of dust in emitted waste gases during combustion process",
- Procedure Q/ZF/P/15/04/B "Determination of organic impurities contents in waste gases".

4. Combustion tests

The samples of fuels delivered by the Orderer were combusted in the boilers with powers of 25 and 60 kW. 25 kW boiler was used to carry out the energetic and emission test of combustion of biomass in the form of Miscanthus grass pellets. Combustion of Miscanthus grass straw was carried out in the chamber boiler with the power of 60 kW with an automatic fuel delivery.

25 kW boiler (Fig. 1) is of a welded steel structure, in which the high-performance overhead incinerating technique is implemented. The boiler is equipped with a furnace fed with fuel from a reservoir by means of a fan via the system of distribution channels. The boilers operation is controlled by programmable electronic controller switching on the feeder and fan sequentially. The boilers are customized to combustion of fly-ash and pea carbon as well as fine grained pelleted biomass. The boiler of 60 kW (Fig. 2) has a steel structure, in which the high-performance overhead incinerating technique is implemented. The boiler is equipped with a burner customized to combustion of solid fuels, tubular heat exchanger, blow up fan with primary and secondary air distribution system, charging system, automatic worm conveyor with emergency extinguishing system as well as electronic controller allowing for power adjustment within a wide range. Those boilers were customized to combustion of pea coal and pelleted, fine grained biomass.

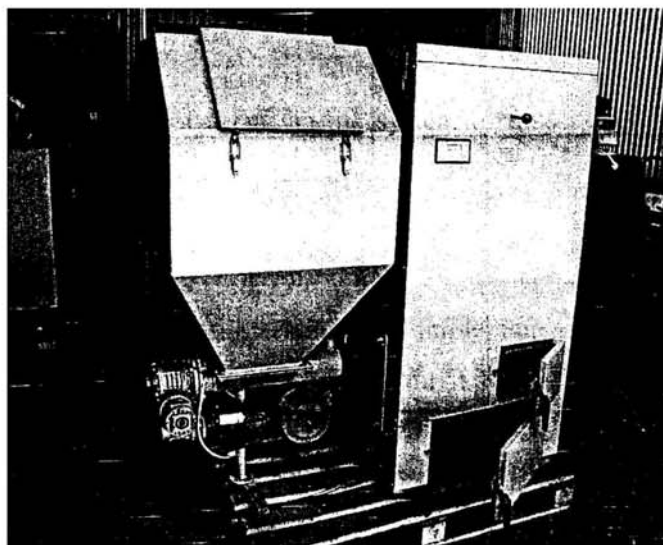


Fig. 1 Scheme of 25 kW boiler with automatic fuel delivery

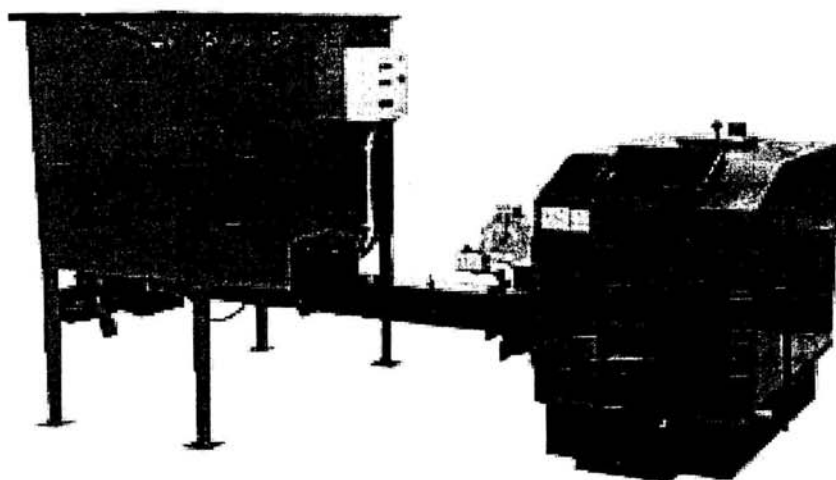


Fig. 2. Scheme of 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery

5. Test results

The results from carried out combustion measurements are presented in enclosed tables.

6. List of tables

- Table 1. Technical and elementary analysis of Miscanthus grass straw employed in combustion process,
- Table 2. Analysis of alkalis contents in ash of Miscanthus grass
- Table 3. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 25 kW boiler with automatic fuel delivery,
- Table 4. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 25 kW boiler with mechanical fuel delivery,
- Table 5. Selected compounds from VOC group in waste gases during combustion in 25 kW boiler with automatic fuel delivery,
- Table 6. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery,
- Table 7. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery,
- Table 8. Selected compounds from VOC group in waste gases during combustion in the 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery.

The presented test results refer only to the test objects specified in the Report. In any case the Test Report cannot be duplicated otherwise then as a whole without written permission of the Laboratory.



INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL

41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1

tel. 271 00 41 , fax 271 08 09

CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION

Table 1. Technical and elementary analysis of Miscanthus grass straw employed in combustion process

	Property	Symbol	Unit	Parameter value
Technical analysis	Total moisture	W_t^r	%	9,4
	Analytical moisture	W^a	%	6,6
	Ash	A^a	%	2,3
	Volatile matter contents	V^a	%	73,06
	Volatile matter contents	V^{daf}	%	80,20
Elementary analysis	Carbon	C^a	%	47,1
	Hydrogen	H^a	%	5,38
	Total sulfur	S_t^a	%	0,06
	Ash sulfur	S_A^a	%	0,02
	Combustible sulfur	S_C^a	%	0,04
	Nitrogen	N^a	%	0,44
	Chlorine	Cl^a	%	0,074
	Fluorine	F^a	%	<0,005
	Combustion heat	Q_s^a	kJ/kg	17744
	Calorific value	Q_i^a	kJ/kg	16408
	Calorific value	Q_i^r	kJ/kg	15843

Table 2. Analysis of alkalis contents in ash of Miscanthus grass

Property	Symbol	Unit	Parameter value
Sodium oxide contents	Na_2O	%	0,45
Potassium oxide contents	K_2O	%	34,15

*Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze
Center for Technological Innovations*

	INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL 41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1 tel. 271 00 41 , fax 271 08 09 CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION
---	--

Table 3. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 25 kW boiler with automatic fuel delivery

Specification		Symbol	Unit	Value
Fuel	Fuel mass stream	B_p	kg /h	5,8
	Calorific value	Q_i^a	kJ/kg	16408,0
Air	Ambient temperature	t_{ot}	°C	22,6
	Barometric pressure	p_b	mmHg	745,8
	Relative humidity	φ	%	54,4
Circulating water	Temperature at inlet	t_{w1}	°C	58,3
	Temperature at outlet	t_{w2}	°C	68,1
	Volumetric stream	V_w	l/min	31,6
Waste gases	Temperature	t_{sp}	°C	166,7
	Stack drought	p_k	Pa	18,9
	CO ₂	z_{CO_2}	%	7,69
	O ₂	z_{O_2}	%	13,45
	CO	C_{CO}	mg/mn ³	108,7
	SO ₂	C_{SO_2}	mg/mn ³	68,9
	NO	C_{NO}	mg/mn ³	169,7
	Dust	C_{dust}	mg/mn ³	151,0
	TOCs	C_{TOCs}	mg/mn ³	111,0
	16 PAHs	C_{PAHs}	µg/mn ³	819,0
	B(a)P	$C_{B(a)P}$	µg/mn ³	31,7
Furnace wastes	Ash mass stream	B_f	kg/h	0,12
	Combustible matter contents	g_{pal}	%	14,7

Report on the performed research work titled: „Energetic and emission tests of combustion process of biomass in the form of Miscanthus grass pellets and straw”



INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL

41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1

tel. 271 00 41 , fax 271 08 09

CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION

Table 4. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 25 kW boiler with mechanical fuel delivery

Specification		Symb.	Unit	Value
Thermal quantities	Relative thermal load	Q_k/Q_{kzn}	%	85,6
	Thermal power	Q_k	kW	21,4
	Fuel mass stream	B_p	kg /h	5,8
	Surplus air coefficient	λ	-	2,8
	Stack loss	S_k	%	14,5
	Uncomplete combustion loss	S_p	%	0,7
	uncomplete combustion loss	S_{CO}	%	0,1
	Loss to environment	S_{ot}	%	0,9
	Thermal efficiency	η_k	%	83,8
Emission indices	CO	E_{CO}	g/kg	1,3
	SO ₂	E_{SO_2}	g/kg	0,8
	NO ₂	E_{NO_2}	g/kg	3,0
	Dust	E_{dust}	g/kg	1,8
	TOCs	E_{TOCs}	g/kg	1,3
	16 PAHs	E_{PAHs}	mg/kg	9,5
	B(a)P	$E_{B(a)P}$	mg/kg	0,37
	CO	E_{CO}	g/GJ	79,6
	SO ₂	E_{SO_2}	g/GJ	50,5
	NO ₂	E_{NO_2}	g/GJ	190,2
	Dust	E_{dust}	g/GJ	110,0
	TOCs	E_{TOCs}	g/GJ	81,4
	16 PAHs	E_{PAHs}	mg/GJ	600,0
	B(a)P	$E_{B(a)P}$	mg/GJ	23,2

Report on the performed research work titled: „Energetic and emission tests of combustion process of biomass in the from of Miscanthus grass pellets and straw”



INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL

41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1

tel. 271 00 41 , fax 271 08 09

CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION

Table 5. Selected compounds from VOC group in waste gases during combustion in 25 kW boiler with automatic fuel delivery

No.	Compounds	Unit	Parameter value
1	CH ₄	%	*
2	C ₂ H ₆	%	*
3	C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	%	*
4	n-C ₄ H ₁₀	%	*
5	C ₅ H _n	%	*
6	Pentane	mg/m ³	0,300
7	Acetone	mg/m ³	1,762
8	2-metylopentane	mg/m ³	1,345
9	Hexane	mg/m ³	0,051
10	Methyl ethyl ketone	mg/m ³	0,099
11	Cyclohexane	mg/m ³	0,105
12	Benzene	mg/m ³	3,712
13	Heptane	mg/m ³	0,401
14	4-metyloheptane	mg/m ³	0,334
15	Toluene	mg/m ³	1,684
16	Octane	mg/m ³	0,007
17	p-xylene	mg/m ³	2,238
18	Nonane	mg/m ³	0,606
19	o-xylene	mg/m ³	0,510
20	Propylbenzene	mg/m ³	0,598
21	Mesitylene	mg/m ³	0,284
22	Decane	mg/m ³	4,195
23	1,2,3,-trmetylobenzene	mg/m ³	3,463

*not detected (limit of detection 0,01%)

*Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze
Center for Technological Innovations*

	INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL 41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1 tel. 271 00 41 , fax 271 08 09 CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION
---	--

Table 6. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery

Specification		Symb.	Unit	Value
Fuel	Fuel mass stream	B_p	kg /h	21,7
	Calorific value	Q_i^a	kJ/kg	16408,0
Air	Ambient temperature	t_{ot}	°C	14,0
	Barometric pressure	p_b	mmHg	735,0
	Relative humidity	φ	%	46,4
Circulating water	Temperature at inlet	t_{w1}	°C	13,2
	Temperature at outlet	t_{w2}	°C	84,8
	Volumetric stream	V_w	l/min	14,2
Waste gases	Temperature	t_{sp}	°C	188,0
	Stack drought	p_k	Pa	35,0
	CO ₂	z_{CO2}	%	5,90
	O ₂	z_{O2}	%	14,80
	CO	C_{CO}	mg/mn ³	1882,1
	SO ₂	C_{SO2}	mg/mn ³	56,6
	NO	C_{NO}	mg/mn ³	170,1
	Dust	C_{dust}	mg/mn ³	560,0
	TOCs	C_{TOCs}	mg/mn ³	79,4
	16 AHC	C_{AHC}	µg/mn ³	2180,0
	B(a)P	$C_{B(a)p}$	µg/mn ³	115,0
Furnace waste	Ash mass stream	B_r	kg/h	0,54
	Combustible matter contents	g_{pal}	%	25,8

*Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze
Center for Technological Innovations*

	INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL 41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1 tel. 271 00 41 , fax 271 08 09 CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION
---	--

Table 7. Results of measurements from energetic and emission tests carried out in the 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery

Specification		Symb.	Unit	Value
Thermal quantities	Relative thermal load	Q_k/Q_{kzn}	%	119,7
	Thermal power	Q_k	kW	70,1
	Fuel mass stream	B_p	kg /h	21,7
	Surplus air coefficient	λ	-	3,4
	Stack loss	S_k	%	21,7
	Uncomplete combustion loss	S_p	%	1,4
	Uncomplete combustion loss	S_{CO}	%	1,7
	Loss to environment	S_{ot}	%	1,8
	Thermal efficiency	η_k	%	73,4
Emission indices	CO	E_{CO}	g/kg	26,6
	SO ₂	E_{SO_2}	g/kg	0,8
	NO ₂	E_{NO_2}	g/kg	3,7
	Dust	E_{dust}	g/kg	7,9
	TOCs	E_{TOCs}	g/kg	1,1
	16 PAHs	E_{PAHs}	mg/kg	30,8
	B(a)P	$E_{B(a)P}$	mg/kg	1,62
	CO	E_{CO}	g/GJ	1678,8
	SO ₂	E_{SO_2}	g/GJ	50,5
	NO ₂	E_{NO_2}	g/GJ	232,2
	Dust	E_{dust}	g/GJ	499,0
	TOCs	E_{TOCs}	g/GJ	70,8
	16 PAHs	E_{PAHs}	mg/GJ	1950,0
	B(a)P	$E_{B(a)P}$	mg/GJ	102,0

Report on the performed research work titled: „Energetic and emission tests of combustion process of biomass in the form of Miscanthus grass pellets and straw”

*Institute for Chemical Processing of Coal in Zabrze
Center for Technological Innovations*

	INSTITUTE FOR CHEMICAL PROCESSING OF COAL 41-803 Zabrze, ul. Zamkowa 1 tel. 271 00 41 , fax 271 08 09 CENTER FOR TECHNOLOGICAL INNOVATION
---	--

Table 8. Selected compounds from VOC group in waste gases during combustion in the 60 kW chamber boiler with automatic fuel delivery

No.	Compounds	Unit	Parameter Value
1	CH ₄	%	<0,01
2	C ₂ H ₆	%	<0,01
3	C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	%	<0,01
4	n-C ₄ H ₁₀	%	<0,01
5	C ₅ H _n	%	<0,01
6	Pentane	mg/m ³	<0,001
7	Acetone	mg/m ³	0,375
8	2-metylopentane	mg/m ³	0,293
9	Hexane	mg/m ³	<0,001
10	Methyl ethyl ketone	mg/m ³	<0,001
11	Cyclohexane	mg/m ³	0,044
12	Benzene	mg/m ³	0,963
13	Heptane	mg/m ³	<0,001
14	4-metyloheptane	mg/m ³	0,097
15	Toluene	mg/m ³	0,677
16	Octane	mg/m ³	<0,021
17	p-xylene	mg/m ³	0,353
18	Nonane	mg/m ³	0,127
19	o-xylene	mg/m ³	0,127
20	Propylbenzene	mg/m ³	0,000
21	Mesitylene	mg/m ³	0,344
22	Decane	mg/m ³	2,038
23	1,2,3-trimetylobenzene	mg/m ³	20,951

7. Conclusions

Based on the carried out combustion tests of biomass in the form of Miscanthus grass straw and pellets in the 25 and 60 kW boilers the following conclusions can be made:

- combustion of biomass in the form of Miscanthus grass straw and pellets in the 25 and 60 kW boilers (sawdust) does not produce disturbances in the boilers operation stability,
- During combustion of Miscanthus grass pellets in the 25 kW boiler with the automatic fuel delivery the great efficiency on the level of 83,8 % was obtained,
- The obtained values of CO, OGC emissions met the requirements of the standard PN-EN 303.5, exclusive of dust emission (Fig. 3),

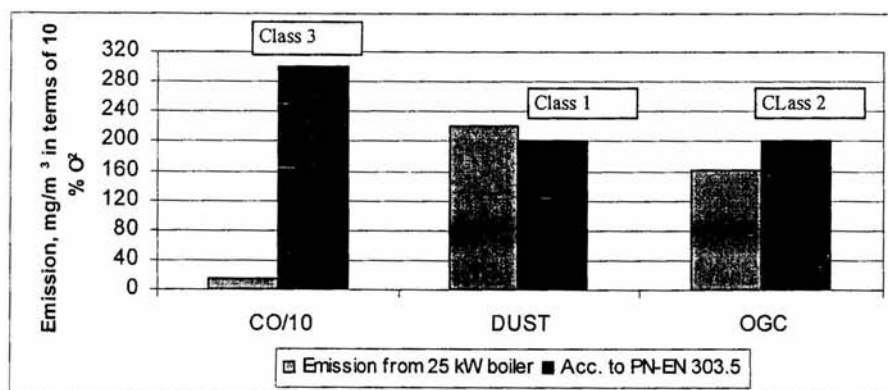


Fig. 3. Comparison of CO, dust and OGC emissions during combustion of Miscanthus grass pellets in 25 kW boiler with automatic fuel delivery with the requirements of the standard PN-EN 303.5

- During combustion of Miscanthus grass straw in the 60 kW chamber boiler with the automatic fuel delivery the efficiency was obtained on the level of 73,4 %,
- The obtained values of CO, OGC emissions met the requirements of the standard PN-EN 303.5 exclusive of dust emission (Fig. 4),

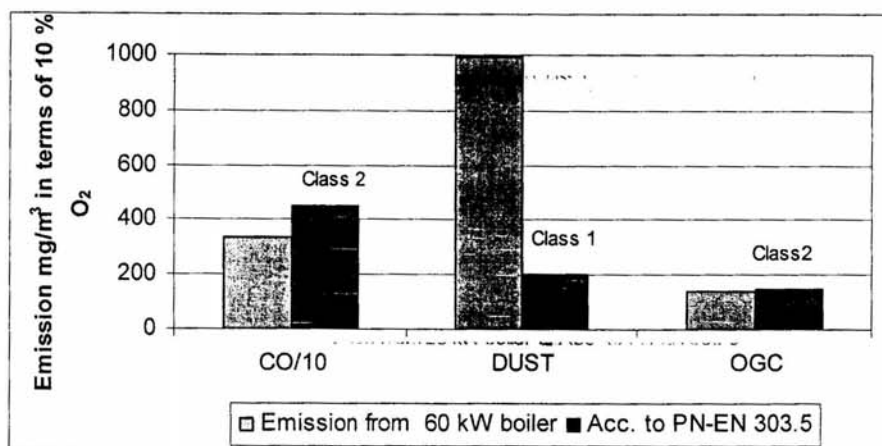


Fig. 4. Comparison of CO, dust and OGC emissions during combustion of Miscanthus grass in 60kW chamber boiler with automatic fuel delivery with the requirements of the standard PN-EN 303.5

Annexe II

La Figure 64 représente l'évolution des gaz de la première campagne de gazéification à 815, 860 et 880°C en présence d'olivine.

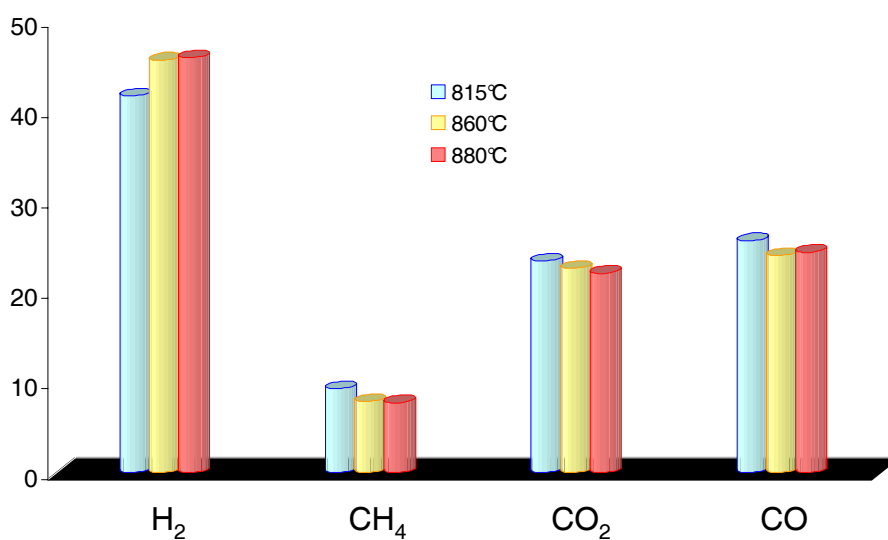
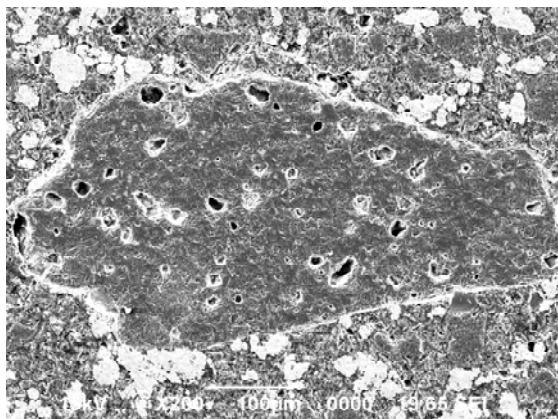


Figure 64 : Evolution des gaz en présence d'olivine

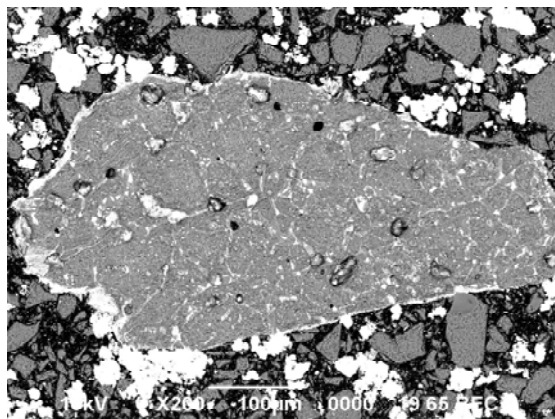
Annexe III

A.1 Analyse MEB Ni-olivine brut x200

La Figure 65 suivante présente les images obtenues par MEB du Ni-olivine brut en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) avec un grossissement x200



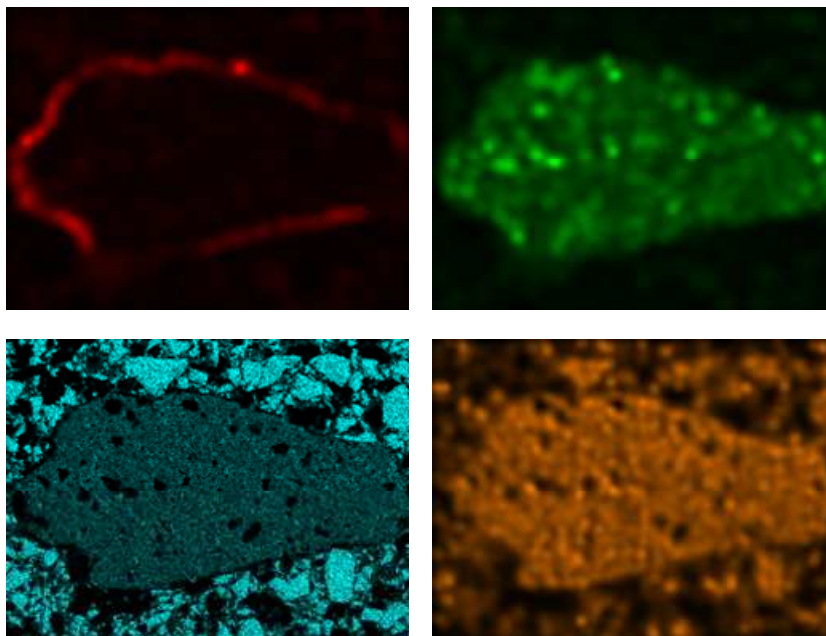
Ni-olivine brut x200 - ES



Ni-olivine brut x200 - ER

Figure 65: Analyse MEB du Ni-olivine brut

La Figure 66 représente les analyses EDX du Ni-olivine brut.



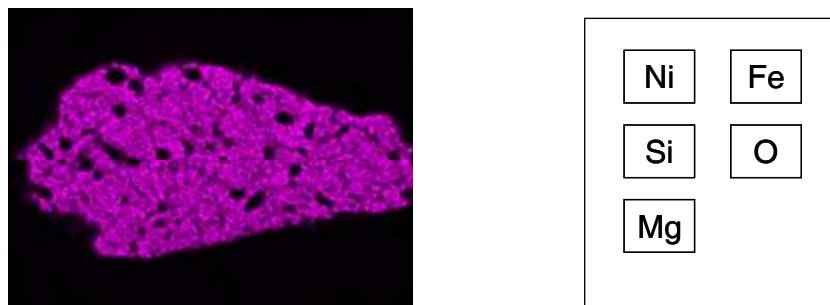


Figure 66: Analyse EDX du Ni-olivine brut

A.2 Analyse MEB Ni-olivine brut x1000

La Figure 67 suivante présente les images obtenues par MEB du Ni-olivine brut en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) avec un grossissement x1000

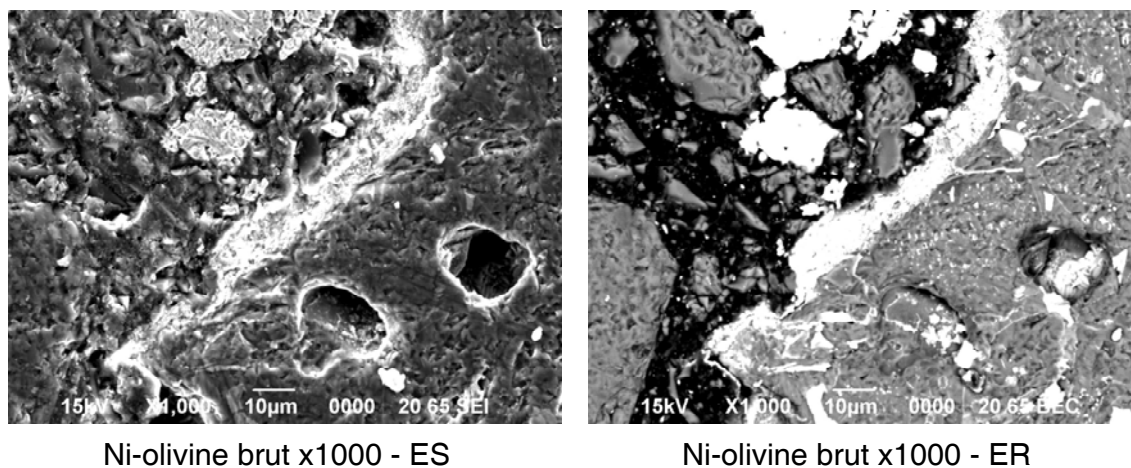
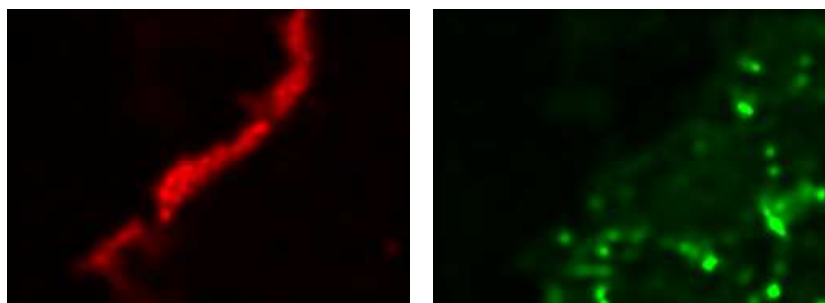


Figure 67: Analyse MEB du Ni-olivine brut

La Figure 68 représente les analyses EDX du Ni-olivine brut.



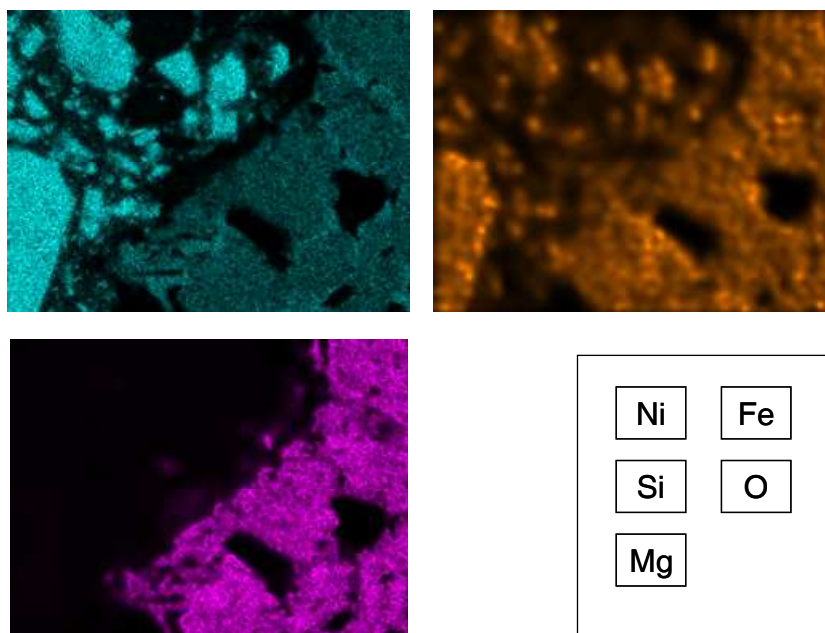
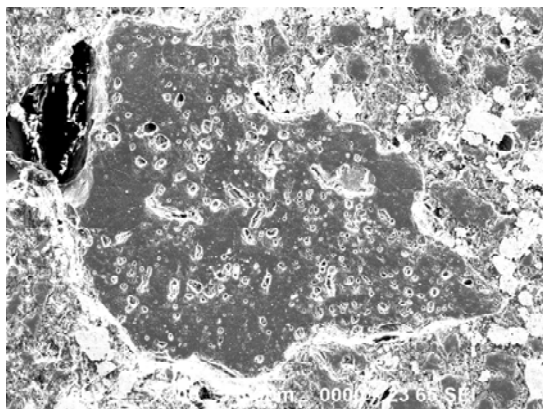


Figure 68: Analyse EDX du Ni-olivine brut

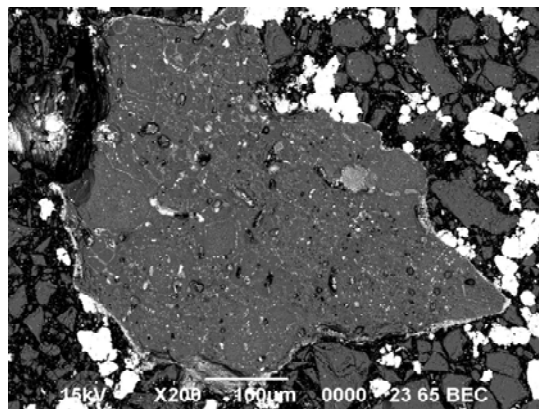
Annexe IV

A.1 Analyse MEB Ni-olivine gazéifier x200

La Figure 69 suivante présente les images obtenues par MEB du Ni-olivine gazéifié en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) avec un grossissement x200



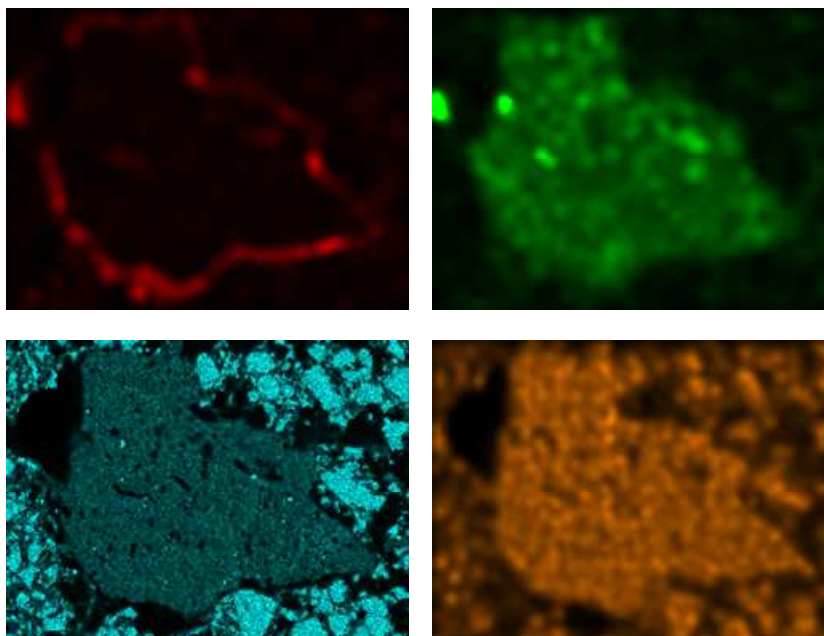
Ni-olivine gazéifié x200 - ES



Ni-olivine gazéifié x200 - ER

Figure 69: Analyse MEB du Ni-olivine gazéifié

La Figure 70 représente les analyses EDX du Ni-olivine gazéifié.



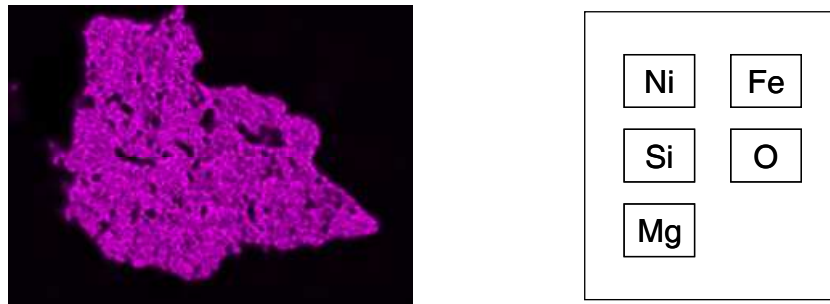


Figure 70: Analyse EDX du Ni-olivine gazéifié

A.2 Analyse MEB Ni-olivine gazéifié x1000

La Figure 71 suivante présente les images obtenues par MEB du Ni-olivine gazéifié en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) avec un grossissement x1000

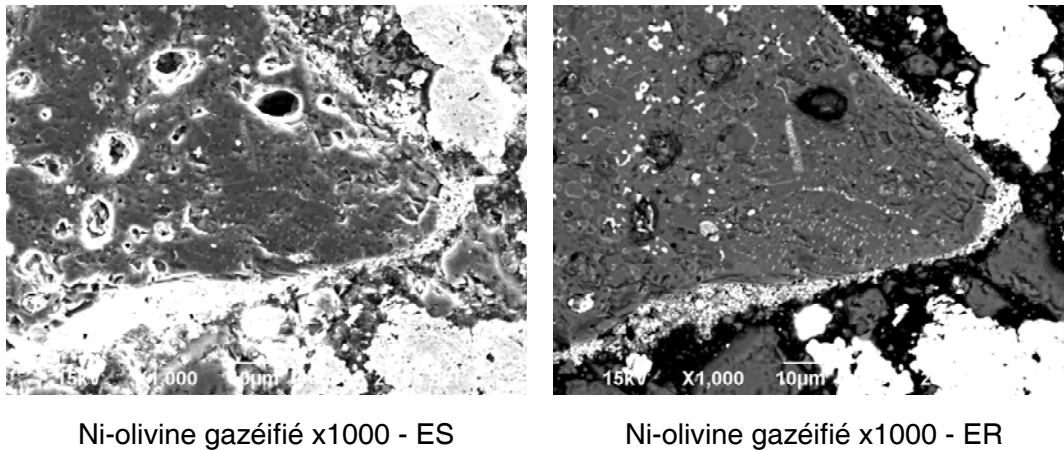
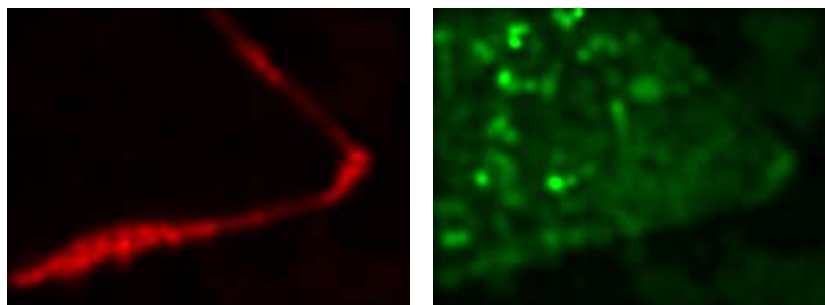


Figure 71: Analyse MEB du Ni-olivine gazéifié

La Figure 72 représente les analyses EDX du Ni-olivine gazéifié.



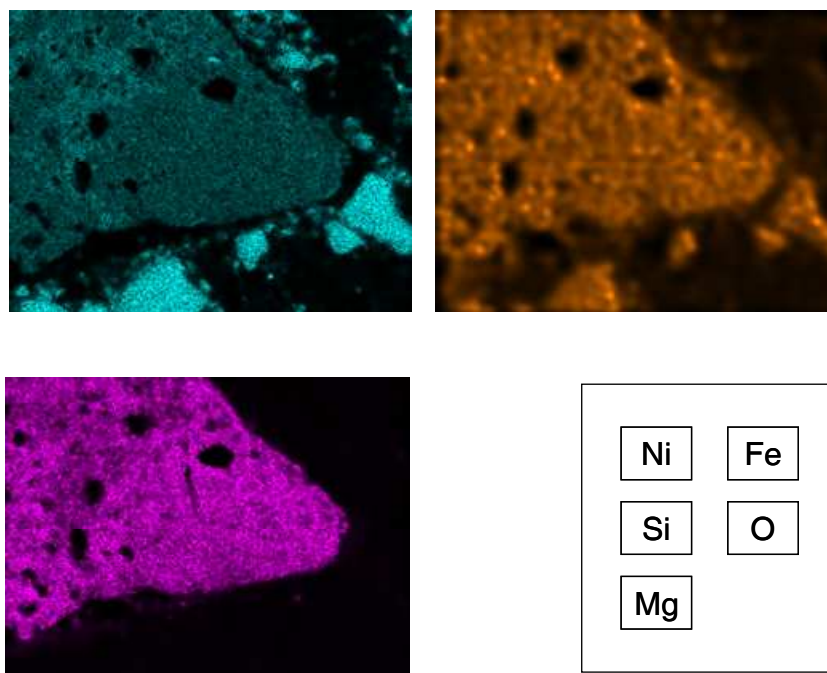
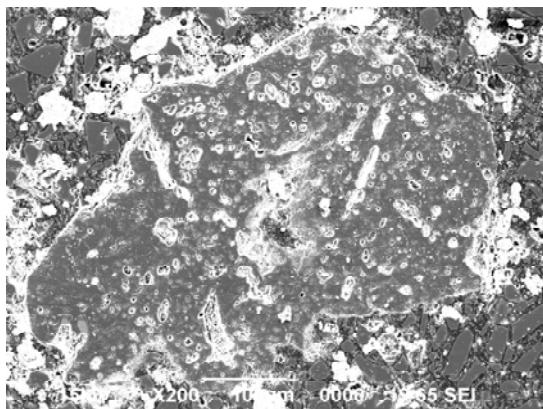


Figure 72: Analyse EDX du Ni-olivine gazéifié

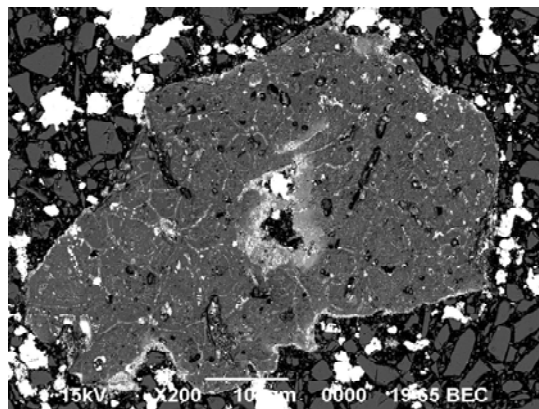
Annexe V

A.1 Analyse MEB Ni-olivine régénéré x200

La Figure 73 suivante présente les images obtenues par MEB du Ni-olivine régénéré en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) avec un grossissement x200



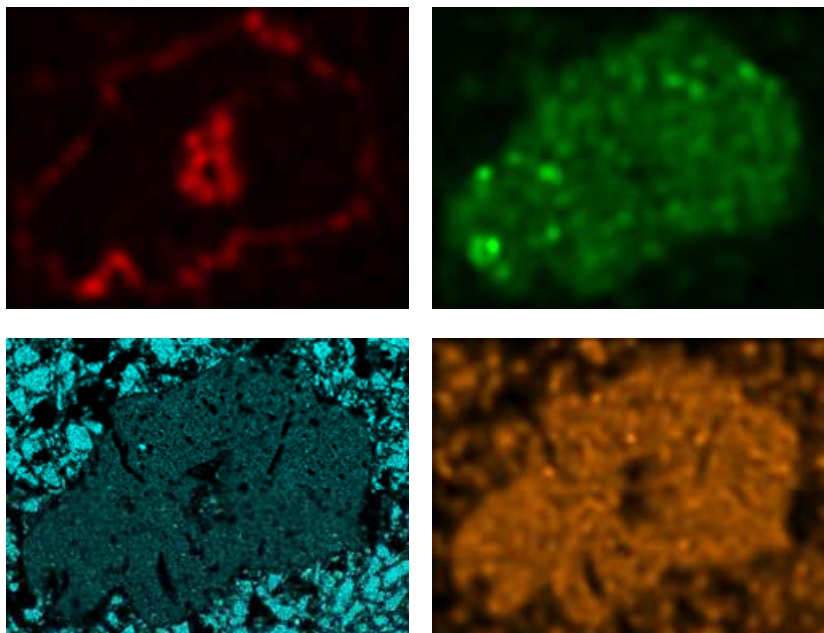
Ni-olivine régénéré x200 - ES



Ni-olivine régénéré x200 - ER

Figure 73: Analyse MEB du Ni-olivine régénéré

La Figure 74 représente les analyses EDX du Ni-olivine régénéré.



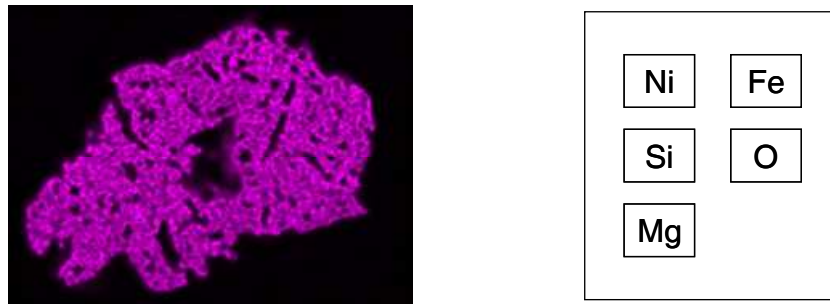


Figure 74: Analyse EDX du Ni-olivine régénéré

A.2 Analyse MEB Ni-olivine régénéré x1000

La Figure 75 représente les images obtenues par MEB du Ni-olivine régénéré en électrons secondaires (ES) et en électrons rétrodiffusés (ER) avec un grossissement x1000

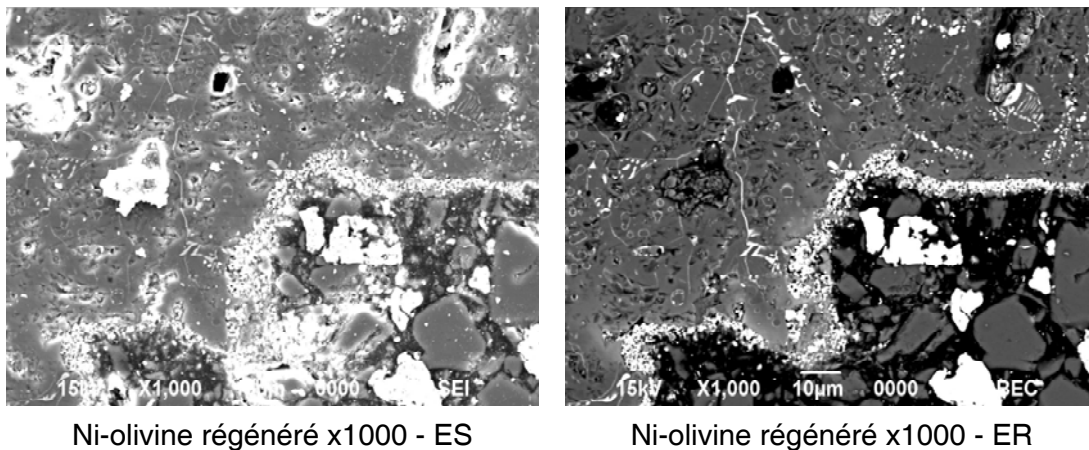
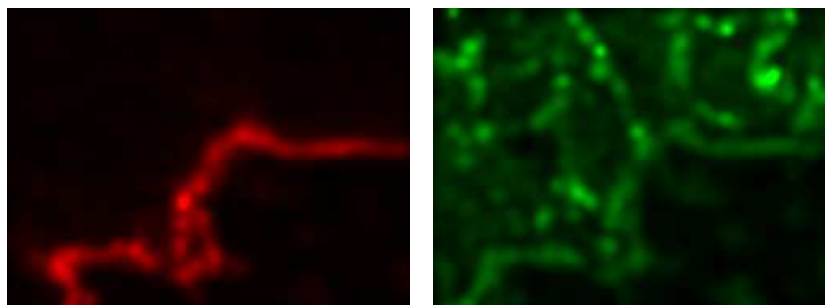


Figure 75: Analyse MEB du Ni-olivine régénéré

La Figure 76 représente les analyses EDX du Ni-olivine régénéré.



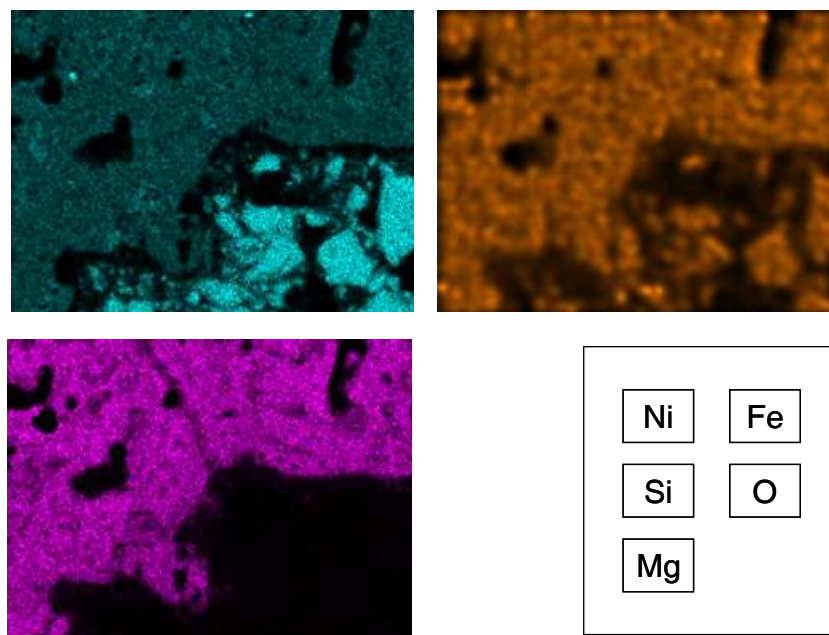


Figure 76: Analyse EDX du Ni-olivine régénéré

Annexe VI

La pression de vapeur saturante ou tension de vapeur est la pression à laquelle la phase gazeuse de cette substance est en équilibre avec sa phase liquide ou solide. Elle dépend exclusivement de la température.

La vapeur en équilibre est ensuite entraînée par un débit d'argon au sein du réacteur. Les Figures 77 et 78 représentent l'évolution de la température (kelvin) en fonction de la pression.

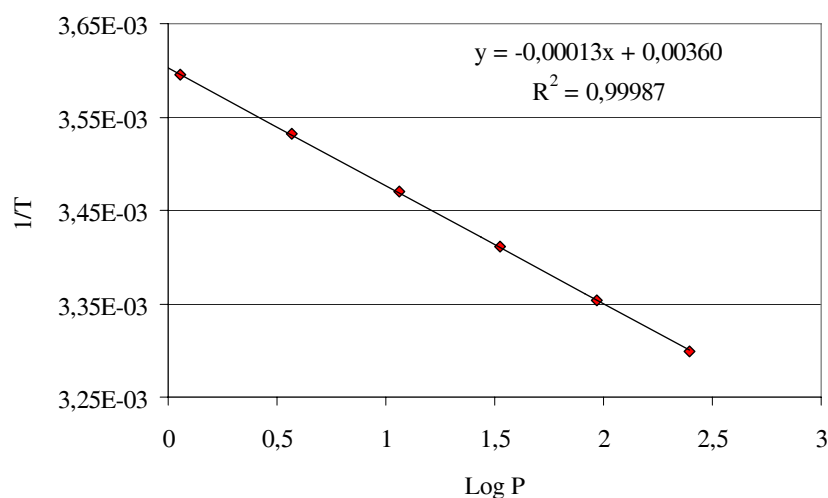


Figure 77: Evolution de la pression du méthyl-naphtalène

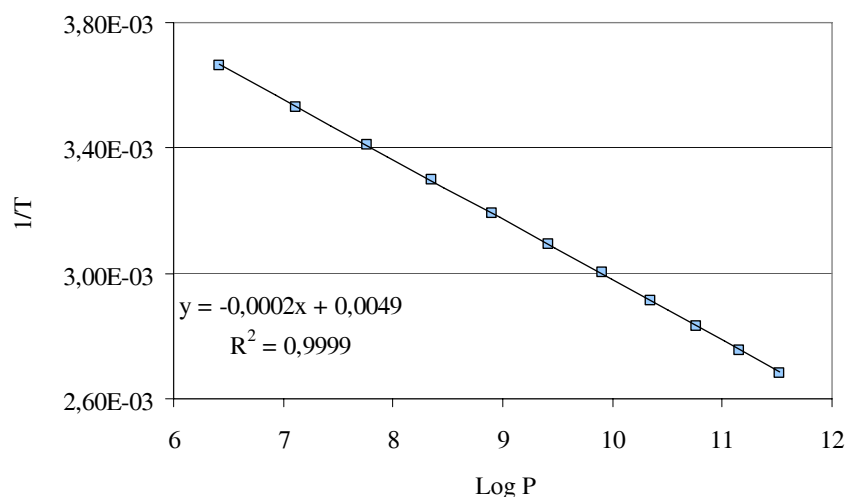


Figure 78: Evolution de la pression de l'eau

Références bibliographiques

- [1] Direction Générale de l'Energie et du Climat (DGEC).
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/energie/sommaire.htm>
- [2] Ministère de l'économie des finances et de l'industrie, *Livre blanc sur les énergies*,
<http://www.developpement-durable.gouv.fr/energie/politiqu/pdf/livre-blanc-integral.pdf>
- [3] F. Barnouf. La cellulose dans les polymères végétaux. Ed. B. Monties, Bordas (1980)
- [4] D. Fengel, G Wegener. Wood chemistry, ultrastructure reaction, de Gruyter Ed. Berlin, NY (1984)
- [5] J.P. Joseleau. "Les hémicelluloses", Les polymères végétaux, polymères pariétaux et alimentaires non azotés. Ed. B. Monties, Bordas, (1980)
- [6] E. Adler. Lignin chemistry, past, present and future, Wood science and technology, 11 (1997) p.169-218
- [7] A. Sakakibadas. Hydrolysis of lignin dioxane-water, XVIII Isolation of a new lignol from lignin, Wood science and technology, 14 (1980) p.89-100
- [8] Total, La valorisation de la biomasse, (2007)
<http://www.total.com>
- [9] E. Heaton, J.C. Clifton-Brown, et al, Biomass crops as a source of renewable energy: European experience with Miscanthus and projections for Illinois. International conference on climate change and environmental policy, College of Agricultural, Consumer and Environmental Sciences (ACES) (2002)
- [10] A. Uihlein, S. Ehrenberger, L. Schebek. Utilisation options of renewable resources: a life cycle assessment of selected products, Journal of Cleaner Production 16 (2008) p.1306-1320
- [11] J.J. Villaverde, R.M.A. Domingues, C.S.R. Freire, A.J.D. Silvestre, C. Pascoal Neto, P. Ligerio, A. Vega. Miscanthus x giganteus extractives: A source of valuable phenolic compounds and sterols, Journal of Agricultural and Food Chemistry, 57(2009) p.3626–3631
- [12] J.C. Clifton-Brown, M.B. Jones. The thermal response of leaf extension rate genotypes of the C4-grass Miscanthus: an important factor in determining the potential productivity of different genotypes, Journal of Experience Botany, 48 (1997) p.1573-1581
- [13] I. Lewandowski, J.C. Clifton-Brown, J.M.O. Scurlock, W. Huisman. Miscanthus: European experience with a novel energy crop, Biomass and Bioenergy 19 (2000) p.209-227
- [14] I. Lewandowski, J.C. Clifton-Brown. Performance of 15 Miscanthus genotypes at 5 sites in Europe, Agronomy Journal 93 (2001) p.1013-1019
- [15] K. Kaack, K.U. Schwarz, P.E. Brander. Variation in morphology, anatomy and chemistry of stems of Miscanthus genotypes differing in mechanical properties, Industrial Crops and Products, 17 (2003) p.131-142

- [16] K. Kaack, K.U. Schwarz. Morphological and mechanical properties of *Miscanthus* in relation to harvesting, lodging and growth conditions, *Industrial Crops and Products*, 14 (2001) p.145-154
- [17] I. Lewandowski. Propagation method as an important factor in the growth and development of *Miscanthus X Giganteus*, *Industrial Crops and Products*, 8 (1998) p.229-245
- [18] I. Lewandowski, J.C. Clifton-Brown. Environment and harvest time affects the combustion qualities of *Miscanthus* genotypes, *Agronomy Journal*, 95 (2002) p.1274-1280
- [19] C.V. Beale, S.P. Long. Seasonal dynamics of nutriment accumulation and partitioning in the perennial C4-grasses *Miscanthus giganteus* and *Spartina cynosuroides*, *Biomass and Bioenergy*, 12 (1997) p.419-428
- [20] I. Lewandowski, A. Kicherer. Combustion quality of biomass: practical relevance and experiments to modify the biomass quality of *Miscanthus X giganteus*, *European Journal of Agronomy*, 6 (1997) p.163- 177
- [21] J.C. Clifton-Brown, B. Neilson, I. Lewandowski, M.B. Jones. The modelled productivity of *Miscanthus X giganteus* (GREEF et DEU) in Ireland, *Industrial Crops and Products*, 12 (2000) p.97-109
- [22] E. Heaton, T. Voigt, S.P. Long. A quantitative review comparing the yields of two candidate C4 perennial biomass crops in relation to nitrogen, temperature and water, *Biomass and Bioenergy*, 27 (2003) p.21-30
- [23] F. Theriault, H. Javorska, K. Casova, M. Tucker, G.T. Hansen. The potential for perennial grasses as energy crops in organic agriculture, *SOCRATES European Common Curriculum*, (2003)
- [24] I. Lewandowski, A. Kicherer and P. Vonier. CO₂-balance for the cultivation and combustion of *Miscanthus*, *Biomass and Bioenergy*, 8 (1995) p.81-90
- [25] P. Kahle, S. Beuch, B. Boelcke, P. Leinweber, H.R. Schulten. Cropping of *Miscanthus* in Central Europe: biomass production and influence on nutrients and soil organic matter, *European Journal of Agronomy*, 15 (2001) p.171-184
- [26] R. Michel, S. Rapagnà, G.M. Di Celso, C. Courson, P. Burg, P. Magri, M. Matt, R. Gruber. Gasification of *Miscanthus x giganteus* in catalytic conditions. Production of syngas, preliminary results, *International Group of Research*, Zakopane, Poland (2007) p. 121-126
- [27] P. Venturi, G. Venturi. Analysis of energy comparison for crops in European agricultural systems, *Biomass and Bioenergy* 25 (2003) p.235-255
- [28] R.N. Jørgensen, B.J. Jørgensen, N.E. Nielsen, M. Maag, A.M. Lind. N₂O emission from energy crops fields of *Miscanthus* “giganteus” and winter rye. *Atmospheric Environment*, 31 (1997) p.2899-2904
- [29] I. Arduini, A. Masoni, M. Mariotti, L. Ercoli. Low cadmium increase *Miscanthus* growth and cadmium translocation, *Environmental and Experience Botany*, 52 (2004) p.89-100

- [30] N. Oggiano, L.G. Angelini, P. Cappelletto. Pulping and paper properties of some fibre crops, *International Crops and Product*, 7 (1997) p.59-67
- [31] Information sur le Miscanthus.
<http://www.Miscanthus.de>
- [32] B. Johnston, M.C. Mayo, A. Khare. Hydrogen: the energy source for the 21st century, *Technovation*, 25 (2005) p.569–585
- [33] B. D. Solomon, A. Banerjee. A global survey of hydrogen energy research, development and policy, *Energy Policy*, 34 (2006) p.781–792
- [34] L.V. de Steene, Etat de la gazéification de la biomasse : Technologies et verrous. Centre de coopération Internationale en Recherche Agronomique pour le Développement (CIRAD).
<http://www.cirad.fr>
- [35] Société d'ingénierie bordelaise experte dans la conversion de biomasse en carbone, THERMYA.
<http://www.thermya.com>
- [36] News and information about coal gasification.
<http://www.clean-energy.us>
- [37] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen. A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes, *Biomass and Bioenergy*, 24 (2003) p.125–140
- [38] D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross. Review of literature on catalysts for biomass gasification, *Fuel Processing Technology*, 73 (2001) p.155–173
- [39] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka. Pyrolysis behaviors of wood and its constituent polymers at gasification temperature, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78 (2007) p.328–336
- [40] Z.A. El-Rub, E.A. Bramer, G. Brem. Review of catalysts for tar elimination in biomass gasification processes, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) p.6911-6919
- [41] R. Zhang, R. C. Brown, A. Suby, K. Cummer. Catalytic destruction of tar in biomass derived producer gas, *Energy Conversion and Management*, 45 (2004) p.995-1014
- [42] L. Devi, M. Craje, P. Thüne, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen. Olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: Catalyst characterization, *Applied Catalysis A: General*, 294 (2005) p.68–79
- [43] L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel. Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine, *Renewable Energy*, 30 (2005) p.565–587

- [44] I. Narvaez, J. Corella, A. Orío. Fresh tar (from a biomass gasifier) elimination over a commercial steam-reforming catalyst. Kinetics and effect of different variables of operation, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 36 (1997) p.317-327
- [45] G.R Gravalas. Coal Pyrolysis. *Coal science and technology* 4 (1982)
- [46] L.V. de Steene, G. Philippe. Le point sur la gazéification de la biomasse. *Cirad-Fôret. Bois énergie*, 1 (2003) p.25-28
- [47] N. Gao, A. Li, C. Quan, F. Gao. Hydrogen-rich gas production from biomass steam gasification in an updraft fixed-bed gasifiers combined with a porous ceramic reformer, *International journal of hydrogen energy*, 33 (2008) p.5430–5438
- [48] A. Saravanakumar, T.M. Haridasan, Thomas B. Reed, R. Kasturi Bai. Experimental investigation and modelling study of long stick wood gasification in a top lit updraft fixed bed gasifiers, *Fuel*, 86 (2007) p.2846–2856
- [49] B.V. Babu, Pratik N. Sheth. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier: Effect of char reactivity factor, *Energy Conversion and Management*, 47 (2006) p.2602–2611
- [50] P. Lv, Z. Yuan, L. Ma, C. Wu, Y. Chen, J. Zhu. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifiers, *Renewable Energy*, 32 (2007) p.2173–2185
- [51] M.T. Lim, Z. Alimuddin. Bubbling fluidized bed biomass gasification - Performance, process findings and energy analysis, *Renewable Energy*, 33 (2008) p.2339–2343
- [52] D. Pallarès, F. Johnsson. Macroscopic modelling of fluid dynamics in large-scale circulating fluidized beds, *Progress in Energy and Combustion Science*, 32 (2006) p.539–569
- [53] X. Guo, Z. Dai, X. Gong, X. Chen, H. Liu, F. Wang, Z. Yu. Performance of an entrained-flow gasification technology of pulverized coal in pilot-scale plant, *Fuel Processing Technology*, 88 (2007) p.451–459
- [54] R. Michel, N. Mischler, B. Azambre, G. Fiqueneisel, J. Machnikowski, P. Rutkowski, T. Zimny, J. V. Weber. *Miscanthus X Giganteus* straw and pellets as sustainable fuels and raw material for activated carbon, *Environment Chemical Letters* 4 (2006) p.185–189
- [55] T.A. Milne and R.J. Evans, Biomass Gasifier “Tars”: Their nature, formation, and conversion, November 1998 _ NREL/TP-570-25357
- [56] J. Alcaniz-Monge, D. Cazorla-Amoros, A. Linares-Solano. Characterisation of coal tar pitches by thermal analysis, infrared spectroscopy and solvent fractionation, *Fuel*, 80 (2001) p.41-48
- [57] M. Zhang, B. Chen, S. Shen, S. Chen. Compositional studies of high temperature coal tar by GC.-FTIR. analysis of middle oil fractions, *Fuel*, 76 (1997) p.415-423

- [58] P. Hasler, T. Nussbaumer. Sampling and analysis of particles and tars from biomass gasifiers, *Biomass and Bioenergy*, 18 (2000) p.61-66
- [59] M.F. Mark, W.F. Maier. CO₂-reforming of methane on supported Rh and Ir catalysts, *Journal of Catalysis*, 164 (1996) p.122–130
- [60] M.C. J. Bradford, M.A. Vannice. CO₂-reforming of CH₄ over supported Pt catalysts, *Journal of Catalysis*, 173 (1998) p.157–171
- [61] C. Courson, L. Udrón, D. Swierczynski, C. Petit, A. Kiennemann. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts, tests for dry reforming of methane, *Catalysis Today*, 76 (2002) p.75–86
- [62] H. Liu, S. Li, S. Zhang, J. Wang, G. Zhou, L. Chen, X. Wang. Catalytic performance of novel Ni catalysts supported on SiC monolithic foam in carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas, *Catalysis Communications*, 9 (2008) p.51–54
- [63] C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann. Development of Ni catalysts for gas production from biomass gasification. Reactivity in steam- and dry-reforming, *Catalysis Today*, 63 (2000) p.427–437
- [64] A. Djaidja, S. Libs, A. Kiennemann, A. Barama. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts, *Catalysis Today*, 113 (2006) p.194–200
- [65] C. Courson, L. Udrón, C. Petit, A. Kiennemann. Grafted NiO on natural olivine for dry reforming of methane, *Science and Technology of Advanced Materials*, 3 (2002) p.271–282
- [66] H. Jeong, K.I. Kim, D. Kim, I.K. Song. Effect of promoters in the methane reforming with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/HY catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) p.43–48
- [67] H.S. Roh, H.S. Potdar, K.W. Jun, Carbon dioxide reforming of methane over co-precipitated Ni–CeO₂, Ni–ZrO₂ and Ni–Ce–ZrO₂ catalysts, *Catalysis Today*, 93–95 (2004) p.39–44
- [68] M.A. El-Bousiffi, D.J. Gunn. A dynamic study of steam-methane reforming, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 50 (2007) p.723–733
- [69] J.N. Kuhn, Z. Zhao, L.G. Felix, R.B. Slimane, C.W. Choi, U.S. Ozkan. Olivine catalysts for methane- and tar-steam reforming, *Applied Catalysis B: Environmental*, 81 (2008) p.14–26
- [70] D. Swierczynski, S. Libs, C. Courson, A. Kiennemann. Steam reforming of tar from a biomass gasification process over Ni/olivine catalyst using toluene as a model compound, *Applied Catalysis B: Environmental*, 74 (2007) p.211–222
- [71] S. Rapagnà, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles, *Biomass and Bioenergy*, 19 (2000) p.187-197

- [72] S. Rapagnà, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P.U. Foscolo. Development of catalysts suitable for hydrogen or syn-gas production from biomass gasification, *Biomass and Bioenergy*, 22 (2002) p.377–388
- [73] R. Coll, J. Salvado, X. Farriol, D. Montané. Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation, *Fuel Processing Technology*, 74 (2001) p.19–31
- [74] T. Wang, J. Chang, X. Cui, Q. Zhang, Y. Fu. Reforming of raw fuel gas from biomass gasification to syngas over highly stable nickel–magnesium solid solution catalysts, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) p.421–428
- [75] R. Zhang, Y. Wang, R.C. Brown. Steam reforming of tar compounds over Ni/olivine catalysts doped with CeO₂, *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) p.68–77
- [76] D. Swierczynski, C. Courson, A. Kiennemann. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar product by biomass gasification, *Chemical Engineering and Processing*, 47 (2008) p.508–513
- [77] C. Rioche, S. Kulkarni, F. C. Meunier, J.P. Breen, R. Burch. Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (2005) p.130–139
- [78] T.J. Wang, J. Chang, C.Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen. The steam reforming of naphthalene over a nickel–dolomite cracking catalyst, *Biomass and Bioenergy*, 28 (2005) p.508–514
- [79] T.i Furusawa, A. Tsutsumi. Development of cobalt catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification, *Applied Catalysis A: General*, 278 (2005) p.195–205
- [80] T. Furusawa, A. Tsutsumi. Comparison of Co/MgO and Ni/MgO catalysts for the steam reforming of naphthalene as a model compound of tar derived from biomass gasification, *Applied Catalysis A: General*, 278 (2005) p.207–212
- [81] K. Polychronopoulou, J.L.G. Fierro, A.M. Efstathiou. The phenol steam reforming reaction over MgO-based supported Rh catalysts, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) p.417–432
- [82] K. Polychronopoulou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou. The steam reforming of phenol reaction over supported-Rh catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 272 (2004) p.37–52
- [83] A. Haryanto, S.D. Fernando, S.D.F. To, P.H. Steele, L. Pordesimo, S. Adhikari. Hydrogen Production through the Water-Gas Shift Reaction: Thermodynamic Equilibrium versus Experimental Results over Supported Ni Catalysts, *Energy & Fuels*, 23 (2009) p.3097–3102
- [84] S. Lim, J. Bae, K. Kim. Study of activity and effectiveness factor of noble metal catalysts for water–gas shift reaction, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) p.870–876
- [85] N. Tsubaki, S. Sun, K. Fujimoto. Different Functions of the Noble Metals Added to Cobalt Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis, *Journal of Catalysis*, 199 (2001) p.236–246

- [86] M.K. Carter. A molecular mechanism for Fischer–Tropsch catalysis, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 172 (2001) p.193–206
- [87] S. Rapagnà, N. Jand, P.U. Foscolo. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 23 (1998) p.551-557
- [88] A. Demirbas. Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: effects of catalyst on hydrogen yield, *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) p.897–909
- [89] L.E. Fryda, K.D. Panopoulos, E. Kakaras. Agglomeration in fluidised bed gasification of biomass, *Powder Technology*, 179 (2007) p.108–121
- [90] G. Hu, S. Xu, S. Li, C. Xiao, S. Liu. Steam gasification of apricot stones with olivine and dolomite as downstream catalysts, *Fuel Processing Technology*, 87 (2006) p.375–382
- [91] L.Wei, S. Xu, L. Zhang, C. Liu, H. Zhu, S. Liu. Steam gasification of biomass for hydrogen-rich gas in a free-fall reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) p.24–31
- [92] R.N. André, F. Pinto, C. Franco, M. Dias, I. Gulyurtlu, M.A.A. Matos, I. Cabrita. Fluidised bed co-gasification of coal and olive oil industry wastes, *Fuel*, 84 (2005) p.1635–1644
- [93] R. Rauch, K. Bosch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann. Comparison of different olivines for biomass steam gasification, *Editors, Science in Thermal and Chemical Biomass Conversion*, CPL Press (2006)
- [94] S. Rapagnà, A. Latif. Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor : The influence of temperature and particle size on product yield and distribution, *Biomass and Bioenergy*, 12 (1997) p.281-288
- [95] F. Mermoud, S. Salvador, L. Van de Steene, F. Golfier, Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles, *Fuel*, 85 (2006) p.1473–1482
- [96] T. Murakami, G. Xu, T. Suda, Y. Matsuzawa, H. Tani, T. Fujimori. Some process fundamentals of biomass gasification in dual fluidized bed, *Fuel*, 86 (2007) p.244–255
- [97] K. Tomishige, T. Kimura, J. Nishikawa, T. Miyazawa, K. Kunimori, Promoting effect of the interaction between Ni and CeO₂ on steam gasification of biomass, *Catalysis Communications*, 8 (2007) p.1074–1079
- [98] K. Kumabe, T. Hanaoka, S. Fujimoto, T. Minowa, K. Sakanishi. Co-gasification of woody biomass and coal with air and steam, *Fuel*, 86 (2007) p.684–689
- [99] V. Skoulou, G. Koufodimos, Z. Samaras, A. Zabaniotou. Low temperature gasification of olive kernels in a 5-kW fluidized bed reactor for H₂-rich producer gas, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) p.6515–6524

- [100] J. Pecho, T.J. Schildhauer, M. Sturzenegger, S. Biollaz, A.Wokaun. Reactive bed materials for improved biomass gasification in a circulating fluidised bed reactor, *Chemical Engineering Science*, 63 (2008) p.2465–2476
- [101] D. Świerczynski, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann and S. Vilminot. Oxidation reduction behavior of iron-bearing olivines ($\text{Fe}_x\text{Mg}_{1-x}$) $_2\text{SiO}_4$ used as catalysts for biomass gasification, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) p.897-905
- [102] D. Świerczynski, C. Courson, L. Bedel, A. Kiennemann and J. Guille. Characterization of Ni-Fe/MgO/Olivine catalyst for fluidized bed steam gasification of biomass, *Chemistry of Materials*, 18 (2006) p.4025-4032
- [103] C. Dupont, G. Boissonnet, J.M. Seiler, P. Gauthier, D. Schweich. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification, *Fuel*, 86 (2007) p.32–40
- [104] S. Hanson, J.W. Patrick, A. Walker. The effect of coal particle size on pyrolysis and steam gasification, *Fuel*, 81 (2002) p.531-537
- [105] G. M. Simmons, M. Gentry. Particle size limitations due to heat transfer in determining pyrolysis kinetics of biomass, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 10 (1986) p.117-127
- [106] D. Świerczynski, Thèse : Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé, Université Louis Pasteur de Strasbourg (2004)
- [107] S. Rapagnà, Thèse Production catalytique d'hydrogène par gazéification de la biomasse dans un réacteur à lit fluidise en présence de vapeur d'eau, Université Louis Pasteur de Strasbourg (1996)
- [108] G. González, D. Ibarra, J. Ochoa, R. Villalba, A. Sagarzazu. Mechanical alloying of the FeNi–Ag system, *Journal of Alloys and Compounds*, 434–435 (2007) p.437–441
- [109] I. Chicinas, V. Pop, O. Isnard, J.M. Le Breton, J. Juraszek. Synthesis and magnetic properties of Ni_3Fe intermetallic compound obtained by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, 352 (2003) p.34–40
- [110] V. Pop, O. Isnard, I. Chicinas. Crystallographic and magnetic study of the nanocrystalline Ni_3Fe intermetallic compound formation by mechanical alloying and annealing, *Journal of Alloys and Compounds*, 361 (2003) p.144–152
- [111] Z. Sparchez, I. Chicinas, O. Isnard, V. Pop, F. Popa. Mechanical alloying of Ni_3Fe in the presence of Ni_3Fe nanocrystalline germs, *Journal of Alloys and Compounds*, 434–435 (2007) p.485–488
- [112] Biomass gasification - Tar and particles in product gases - Sampling and analysis, Technical specification, European Committee for Standardization (2006)
- [113] R.A. McDonald. Heat Content and Heat Capacity of an Extruded Graphite from 341° to 1723°K. Published on May 1, 2002 on <http://pubs.acs.org> | doi: 10.1021/je60026a011

- [114] J. Peter Guthrie. A group equivalents scheme for free energies of formation of organic compounds in aqueous solution, Received February 13, (1991) p.1042-1054
- [115] R. Michel, R. Gruber, A. Łamacz, A. Krzton, C. Courson, G. Djéga-Mariadassou, P. Burg, Steam reforming of Me-Naphthalene over olivine and olivine supported nickel, International Group of Research (ISBN 978-83-926523-2-8, published by Centre of Polymer and Carbon materials, Polish Academy of Sciences, Zakopane, Poland 2009) p.127-132
- [116] A. Łamacz, A. Krzton, Andrea Musi, Patrick Da Costa, Gérald Djéga Mariadassou. Reforming of model gasification tar compounds, International Group of Research (ISBN 978-83-926523-0-4, published by Centre of Polymer and Carbon materials, Polish Academy of Sciences, Zakopane, Poland 2008) p.7-12
- [117] M. Portnyagin, R. Almeev, S. Matveev, F. Holtz. Experimental evidence for rapid water exchange between melt inclusions in olivine and host magma, Earth and Planetary Science Letters, 272 (2008) p.541–552
- [118] P. Baláž, E. Turianicová, M. Fabián, R.A. Kleiv, J. Briančin, A. Obut. Structural changes in olivine (Mg,Fe)₂SiO₄ mechanically activated in high-energy mills, International Journal of Mineral Processing, 88 (2008) p.1–6
- [119] F. Costa, S. Chakraborty. The effect of water on Si and O diffusion rates in olivine and implications for transport properties and processes in the upper mantle, Physics of the Earth and Planetary Interiors, 166 (2008) p.11–29
- [120] K.J. Grant, R.A. Brooker, S.C. Kohn, B.J. Wood. The effect of oxygen fugacity on hydroxyl concentrations and speciation in olivine: Implications for water solubility in the upper mantle, Earth and Planetary Science Letters, 261 (2007) p.217–229
- [121] G.D. Mariadassou. From three-way to deNO_x catalysis: a general model, Catalysis Today, 90 (2004) p.27–34
- [122] C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann. Hydrogen-rich Gas Production with a Ni-catalyst in a Dual Fluidized Bed Biomass Gasifier, Science in thermal and chemical biomass conversion, Vancouver, 30 August – 2 September 2004.

Résumé

Cette thèse concerne une étude de la gazéification du *Miscanthus X giganteus* (MXG). Le MXG présente de nombreux avantages (rendement, pérenne, peu d'entretien, facile à récolter...) qui lui permet d'être un candidat en terme d'énergies renouvelables. Il a fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine agricole, mais notre étude est la première concernant sa gazéification afin de produire un gaz de synthèse.

La première partie de ce travail concerne l'étude de la gazéification, effectuée dans un réacteur à lit fluidisé en présence de catalyseurs à base d'olivine. Les résultats obtenus lors des différentes campagnes d'essais ont donné d'excellents rendements en gaz ($\text{CO} + \text{H}_2$) comparables à d'autres biomasses. La caractérisation des catalyseurs, par DRX et MEB a montré un bon comportement de l'olivine (tenue mécanique, régénération), de son côté le Ni-olivine a permis de meilleurs résultats. L'analyse des goudrons, par IRTF et GC/MS a montré essentiellement la présence de HAP, majoritaire à haute température ($>800^\circ\text{C}$).

La deuxième partie de cette étude porte sur le vaporeformage du méthyl-naphtalène, représentatif de la composition des goudrons issus de la gazéification du MXG. Le vaporeformage a été effectué en utilisant les mêmes catalyseurs qu'en gazéification. A côté de la réaction principale, cette étude a permis de mettre en évidence l'importance des réactions secondaires comme la réaction du gaz à l'eau. De plus, ces tests ont confirmé la bonne efficacité du Ni-olivine pour l'élimination des goudrons. Un mécanisme général a été proposé, mettant en jeu le rôle déterminant de l'oxygène radicalaire issu de la décomposition de l'eau.

Abstract

This study presents the gasification of *Miscanthus X giganteus* (MXG). The MXG presents many advantage (high yield, perennial crop, easily harvesting...) so it's a good candidate in terms of renewable energy sources. Several works have been carried out in the agricultural field, but this study is the first dealing with gasification in order to produce a syngas.

The first part of this work concerns the study of gasification in fluidized bed reactor with olivine-based catalysts. The results obtained in different tests gave a good gas yield ($\text{CO} + \text{H}_2$) comparable to others biomass. The catalyst characterisation by XRD and SEM is related to the properties of olivine (mechanical strength, recycling), while Ni-olivine gave much better results. Tar analysis by FTIR and GC/MS showed the presence of mainly PAH at high temperature ($>800^\circ\text{C}$).

The second part of this study deals with the steam reforming of methylnaphthalene which is representative of the tar composition issued from the MXG gasification. The steam reforming performed with the same catalysts as in the case of gasification. In addition to the main reaction, this study allowed us high lights the existence of secondary reaction such as the water gas shift reaction. Moreover these tests confirmed the high efficiency of Ni-olivine for tar removing. An overall mechanism was proposed with the important role of catalytic oxygen issued from water decomposition.