



**HAL**  
open science

# Craquage catalytique de goudron de pyrolyse du bois

André Donnot

► **To cite this version:**

André Donnot. Craquage catalytique de goudron de pyrolyse du bois. Sciences de l'ingénieur [physics].  
Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1989. Français. NNT: 1989NAN10298 . tel-01748066

**HAL Id: tel-01748066**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01748066>**

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](mailto: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.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

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

UNIVERSITE DE NANCY 1

UER Sciences de la Matière

# THESE

présentée à l'Université de Nancy 1 pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY 1**  
(spécialité : Sciences du Bois)



par

**André DONNOT**

**Craquage catalytique de goudron de pyrolyse  
du bois**

Soutenue publiquement devant la commission d'examen  
le 21 Septembre 1989

**Membres du jury :**

<b>Président :</b>	<b>A.</b>	<b>ZOULALIAN</b>	
<b>Examineurs :</b>	<b>W.M.P.</b>	<b>VAN SWAAIJ,</b>	<b>rapporteur</b>
	<b>P.</b>	<b>PAREJA,</b>	<b>rapporteur</b>
	<b>J.</b>	<b>CORELLA</b>	
	<b>M.</b>	<b>GELUS</b>	
	<b>A.</b>	<b>LELAN</b>	
	<b>X.</b>	<b>DEGLISE</b>	
	<b>P.</b>	<b>MAGNE</b>	

NOM DE L'ETUDIANT : DONNOT André

NATURE DE LA THESE : Doctorat de l'Université de NANCY I en sciences du bois

VU, APPROUVE ET PERMIS D'IMPRIMER

NANCY, le 22 SEP. 1989 n° 1706

LE PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I



## RESUME

L'objectif de ce travail est de sélectionner un bon catalyseur de la réaction de pyrolyse des goudrons provenant de la pyrolyse d'écorces de pin et d'en étudier les caractéristiques cinétiques et l'évolution.

Il apparaît que, parmi tous les solides que nous avons étudiés, la dolomie présente les propriétés les plus intéressantes dans le cadre de son utilisation comme catalyseur de la pyrolyse des goudrons formés par la pyrolyse de la biomasse.

En effet la dolomie décarbonatée, en raison de sa capacité à piéger le  $\text{CO}_2$ , permet d'obtenir un gaz de pouvoir calorifique inférieur plus élevé que celui obtenu avec tous les autres solides ou donné par la réaction homogène.

Qu'elle soit décarbonatée ou recarbonatée, la dolomie présente la meilleure durée de vie de tous les catalyseurs que nous avons testés, cette propriété semble être due à la présence de Ca.

Les dolomies décarbonatées et recarbonatées présentent la même constante de vitesse rapportée à l'unité de surface réactive pour la réaction de pyrolyse des goudrons. L'activité catalytique plus élevée de la dolomie décarbonatée par rapport à celle de la dolomie recarbonatée n'est donc attribuable qu'à sa plus grande surface spécifique.

Des échantillons de charbon de bois, prélevés dans le gazogène expérimental du CEMAGREF, présentent, en raison de leur très grande surface spécifique, une constante de vitesse rapportée à l'unité de volume accessible au gaz environ trois fois supérieure à celle de la dolomie décarbonatée.

Nous avons pu montrer que la surface spécifique et la capacité à absorber le  $\text{CO}_2$  de la dolomie diminuent en fonction de l'augmentation du nombre de cycles de carbonatations recarbonatations (CCD) successifs. Nous avons aussi observé qu'il se forme, au cours des CCD successifs, une couche de Ca sous forme d'oxyde ou de carbonate. Cette couche peut être cassée par une trempe thermique, découvrant alors une couche sous-jacente appauvrie en Ca jusqu'à une profondeur de  $1\mu\text{m}$ .

Mots clés: pyrolyse - gazéification - goudrons - biomasse - catalyseurs - catalyseurs supportés - dolomie - charbon de bois - silico-aluminates - silice - alumine - chromatographie phase gazeuse - carbonatation - décarbonatation - isotherme de Kr.

## AYANT – PROPOS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Photochimie Appliquée de l'Université de Nancy I, sous la direction de M. le professeur X. DEGLISE. Qu'il me soit ici permis de lui témoigner toute ma reconnaissance pour l'aide et l'intérêt qu'il a accordé à ce travail.

J'exprime ma gratitude à M. P. MAGNE pour l'aide qu'il m'a apporté tout au long de ce travail et pour l'amitié qu'il a bien voulu me prodiguer.

Je remercie MM. Pierre et Jean STEINMETZ pour le concours qu'ils ont bien voulu m'accorder pour réaliser l'étude structurale de la dolomie et M. DJERSINSKI pour l'aide qu'il m'a apportée pendant la mise au point de la partie analytique de ce travail.

Je tiens également à remercier Mme DEVIENNE , M. H. FRANCOIS, M. M. MERCY, M. C. RECEVEUR, JM. ESMEZ, pour leur contribution matérielle à ce travail et à la réalisation de ce mémoire.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à MM. CLAUDE, KOHLER, DELAVEAU et POMMIER pour les compétences techniques dont ils m'ont fait bénéficier à tous les niveaux de ce travail.

## SOMMAIRE

<b>CHAPITRE I: <u>INTRODUCTION</u></b>	page 1
<b>CHAPITRE II: <u>DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTION- NEMENT DES APPAREILS</u></b>	9
<b>II.1 <u>APPAREIL D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES GOUDRONS</u></b>	10
<b>II.1.1 <u>APPAREIL D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES GOUDRONS ISOLES</u></b>	
II.1.1.1 <u>Description</u>	11
II.1.1.1.1 Alimentation de l'appareil en goudrons	11
II.1.1.1.2 Alimentation de l'appareil en gaz	12
II.1.1.1.3 Réacteur	12
II.1.1.1.4 Test colorimétrique	13
II.1.1.1.5 Système de purification des gaz	13
II.1.1.1.6 Système d'analyse des gaz	13
II.1.1.2 <u>Principe de fonctionnement</u>	15
II.1.1.2.1 Préparation des goudrons	15
II.1.1.2.2 Mode opératoire	16
II.1.1.2.2.1 Détermination du taux de gazéification des goudrons	17
II.1.1.2.2.2 Détermination du temps de pyrolyse totale des goudrons	19
II.1.1.2.2.2.1 Calcul du volume du réacteur	19
II.1.1.2.2.2.2 Détermination du débit limite	20

	page
II.1.1.2.2.2.1 Calcul du débit total de gaz à l'entrée du lit de solide	22
II.1.1.2.2.2.2 Calcul du débit total de gaz sortant du réacteur	23
II.1.1.2.2.2.3 Expression du temps de pyrolyse totale des goudrons	23
<b>II.1.2 <u>APPAREIL D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES GOUDRONS AU SEIN DU GAZ DE PYROLYSE DES ECORCES</u></b>	<b>24</b>
II.1.2.1 <u>Description</u>	25
II.1.2.1.1 Boîte d'alimentation en écorces	25
II.1.2.1.2 Réacteur de pyrolyse des écorces	26
II.1.2.1.3 Tube de jonction	26
II.1.2.1.4 Réacteur de pyrolyse des goudrons	27
II.1.2.1.5 Système de régulation des débits gazeux	27
II.1.2.1.6 Analyse des gaz	27
II.1.2.2 <u>Principe de fonctionnement</u>	28
II.1.2.2.1 Mode opératoire	28
II.1.2.2.1.1 Détermination du temps de pyrolyse totale des goudrons	30
II.1.2.2.1.2.1 Détermination du débit limite	30
II.1.2.2.1.2.2 Expression du temps de pyrolyse totale des goudrons	36
<b>II.2 <u>APPAREIL DE MESURE DES SURFACES (BET)</u></b>	<b>37</b>
<b>II.2.1 <u>DESCRIPTION, PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT</u></b>	<b>37</b>
II.2.1.1 Yannes à mercure	37
II.2.1.2 Organes nécessaires à la réalisation du phénomène d'adsorption	38

	page
II.2.1.2.1 Cellule	38
II.2.1.2.2 Piège à vapeur de mercure	38
II.2.1.2.3 Manomètres	39
II.2.1.2.4 Réserve de krypton	39
II.2.1.2.5 Station de vide	40
II.2.1.2.6 Canalisations	40
II.2.2 <u>MODE OPERATOIRE</u>	41
II.2.2.1 Dégazage des échantillons	41
II.2.2.2 Coefficient volumétrique	41
II.2.2.3 Principe d'une manipulation - calculs	42
II.2.2.4 Etalonnage de l'appareil	43
II.2.2.5 Précision des mesures	45
<b>II.3 <u>APPAREILS D'ETUDE DE LA DOLOMIE</u></b>	46
II.3.1 <u>APPAREIL D'ETUDE DU SYSTEME (MgOCaO, MgOCaCO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>)</u>	46
II.3.1.1 <u>Description</u>	47
II.3.1.1.1 Mélangeur - régulateur de débit de gaz	47
II.3.1.1.2 Réacteur en silice	47
II.3.1.1.3 Analyse des gaz	48

	page
<b><u>II.3.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT</u></b>	48
II.3.2.1 Etude de la décarbonatation de la dolomie	48
II.3.2.2 Etude de la carbonatation de la dolomie	48
<b><u>II.3.3 APPAREIL D'ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA DOLOMIE AU COURS DE CYCLES SUCCESSIFS DE CARBONATATION - DECARBONATATION</u></b>	49
II.3.3.1 Description	49
II.3.3.2 Principe de fonctionnement	50
<b><u>CHAPITRE III: APPROCHE CINETIQUE</u></b>	58
<b><u>III.1 INTRODUCTION</u></b>	59
<b><u>III.2 CALCUL DE LA CONSTANTE DE VITESSE</u></b>	60
<b><u>III.3 EVALUATION DE <math>\tau</math></u></b>	63
<b><u>III.4 DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION ET DES FACTEURS DE FREQUENCE</u></b>	65

	page
<b>CHAPITRE IV: <u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u></b>	67
<b>IV.1 <u>DESCRIPTION DES CATALYSEURS</u></b>	68
<b>IV.1.1 <u>LA DOLOMIE</u></b>	68
<b>IV.1.2 <u>LES SUPPORTS POTENTIELS DE CATALYSEURS</u></b>	70
IV.1.2.1 <u>Les silices</u>	70
IV.1.2.1.1 Le sable	71
IV.1.2.1.2 La silice précipitée à grande surface spécifique	71
IV.1.2.2 <u>Les supports potentiels de catalyseurs à base d'alumines</u>	72
<b>IV.1.3 <u>LES CHARBONS DE BOIS</u></b>	73
<b>IV.1.4 <u>LES MINERAUX NATURELS</u></b>	74
IV.1.4.1 Le mica	75
IV.1.4.2 La bentonite	76
IV.1.4.3 La kaolinite	76
IV.1.4.4 La néphéline	77
IV.1.4.5 La wollastonite	78

	page
<b><u>IV.1.5 LES CATALYSEURS SUPPORTES</u></b>	79
IV.1.5.1 Les catalyseurs déposés sur du graphon	79
IV.1.5.2 Les catalyseurs déposés sur dolomie décarbonatée	80
IV.1.5.3 Les catalyseurs déposés sur du SCS	80
IV.1.5.4 Les catalyseurs déposés sur du SAS	80
<b><u>IV.2 ACTION CATALYTIQUE DE SELS METALLIQUES DEPOSES SUR DU GRAPHON</u></b>	81
<b><u>IV.3 DUREE DE VIE DES CATALYSEURS DEPOSES SUR DU GRAPHON</u></b>	85
<b><u>IV.3.1 DETERMINATION D'UNE RELATION ENTRE LE PCIDES GAZ ET LA CONSTANTE DE VITESSE D'EMPOISONNEMENT DE LA SURFACE CATALYTIQUE</u></b>	87
IV.3.2 <u>Application numérique</u>	91
IV.3.2.1 Calcul de $\beta$	91
IV.3.2.2 Calcul de $\alpha$	91
IV.3.2.3 Calcul de la constante d'empoisonnement de la surface des catalyseurs	92
IV.3.2.4 Détermination du temps pour que la surface active des catalyseurs soit à 1/2 empoisonnée	93
IV.3.2.4.1 Résultats	94
IV.3.2.5 Durée de vie des composés du Ca	95

	page
<b><u>IV.4 ACTION CATALYTIQUE D'UN PRODUIT ANTI - BISTRE A USAGE DOMESTIQUE</u></b>	97
<b><u>IV.5 DOPAGE D'ALUMINES ET DE DOLOMIE DECARBONATEE PAR DES SELS DE Na ET Ni</u></b>	99
IV.5.1 DEPOTS DE Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ET Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> SUR DES SUPPORTS INERTES (SCS ET SAS)	100
IV.5.2 DEPOT DE Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ET Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> SUR UN SUPPORT ACTIF ( LA DOLOMIE DECARBONATEE)	101
<b><u>IV.6 ETUDE DE LA VARIATION DU TEMPS DE PYROLYSE TOTALE DES GOUDRONS AU CONTACT DE CERTAINS SOLIDES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE</u></b>	105
IV.6.1 <u>LA DOLOMIE</u>	106
IV.6.2 <u>LES SUPPORTS POTENTIELS DE CATALYSEURS</u>	108
IV.6.2.1 Les silices	108
IV.6.2.2 Les alumines	109
IV.6.3 <u>LES CHARBONS DE BOIS</u>	110
IV.6.4 <u>LES MINERAUX NATURELS</u>	113

<b><u>IV.7 LE POUVOIR CALORIFIQUE INFÉRIEUR DES GAZ</u></b>	page 116
<b><u>IV.8 ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA DOLOMIE AU COURS DE CYCLES SUCCESSIFS DE CARBONATATION - DECARBONATATION</u></b>	118
IV.8.1 <u>ETUDE DE L'EQUILIBRE DOLOMIE DECARBONATEE, DOLOMIE RECARBONATEE, CO<sub>2</sub></u>	119
IV.8.2 <u>EYOLUTION DE LA CAPACITE DE LA DOLOMIE A PIEGER LE CO<sub>2</sub></u>	125
IV.8.3 <u>CHANGEMENTS STRUCTURAUX DE LA DOLOMIE AU COURS DES CCD</u>	127
IV.8.3.1 Analyse de la surface de la dolomie au BET	127
IV.8.3.2 Etude de la dolomie au microscope électronique à balayage	130
IV.8.3.3 Analyse de la surface de la dolomie avec une microsonde	132
IV.8.3.4 Analyse de la dolomie au moyen de clichés de diffraction de R-X	133
<b>CHAPITRE V: <u>CONCLUSION</u></b>	151
<b>CHAPITRE VI: <u>ANNEXES</u></b>	155

<b>ANNEXE 1 : <u>PREPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTES</u></b>	page 156
A.I.1 TRAITEMENT MATHEMATIQUE DU PROBLEME	157
A.I.2 EXEMPLE	160
A.I.2.1 Réalisation pratique de notre catalyseur	161
A.I.2.2 caractéristique réelle de notre catalyseur	162
<b>ANNEXE 2 : <u>LA JAUGE DE MC LEOD</u></b>	163
A.II.1 MESURE DE LA PRESSION AVEC LE MANOMETRE I	166
A.II.2 MESURE DE LA PRESSION AVEC LE MANOMETRE II	166
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	168
<b>NOTATIONS</b>	173

# CHAPITRE I

## INTRODUCTION

L'utilisation de la biomasse en tant que source d'énergie nécessite sa dégradation par la chaleur. Les produits obtenus, en atmosphère inerte et après refroidissement, sont :

- le charbon de bois, qui constitue une phase solide formée essentiellement de carbone et des composés minéraux présents dans les produits de départ

- une phase aqueuse, formée à partir de l'eau contenue initialement dans la biomasse ou issue de ses réactions de dégradation. Elle contient des molécules organiques hydrosolubles telles le méthanol, l'acide acétique, des phénols, etc...

- une phase organique, insoluble dans l'eau, et que l'on appelle les goudrons. Elle contient un mélange de plusieurs dizaines de molécules différentes (1, 14, 34) dont du benzène, du toluène, des hydrocarbures à longue chaîne et des composés oxygénés issus du bois

- une phase gazeuse constituée par des molécules légères incondensées à la température ambiante comme :  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  et des hydrocarbures en  $C_2$  et  $C_3$ .

La proportion relative des différentes phases est largement influencée par les conditions de température, de pression et de vitesse de chauffe de la biomasse (8).

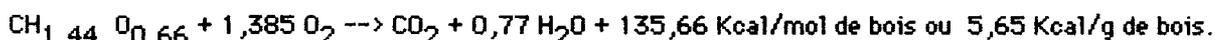
La combustion de la biomasse, comme source de chaleur, est utilisée depuis longtemps dans des procédés dont l'utilisation est peu souple. C'est pourquoi, en raison de la crise de l'énergie des années 70, provoquée par une augmentation brutale des prix du pétrole, on a vu se développer divers projets de procédés industriels dans lesquels un gaz combustible d'emploi plus pratique est généré à partir de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse. Parmi ceux-ci, on peut citer :

- projet PNL (Pacific Northwest Laboratory) pour la production de gaz de synthèse
- projet Saint-Gobain (TNEE - université de Nancy) pour produire un gaz succédané du gaz naturel
- projet suédois (procédé LTM) conçu à l'institut technologique de Lund

Dans tous ces procédés, la présence de goudrons dans le gaz produit est néfaste pour plusieurs raisons :

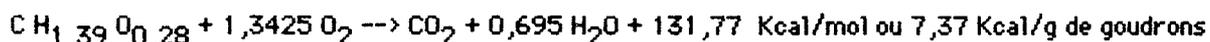
- encrassement des installations par la condensation des goudrons dans les canalisations de l'appareil,
- usure prématurée et encrassement des moteurs et turbines qui consomment ce gaz,
- diminution du rendement énergétique global de la réaction de dégradation de la biomasse car les goudrons renferment jusqu'à 10% de l'énergie contenue dans la biomasse (cf remarque).

Remarque : La réaction de combustion du bois peut s'écrire :



A une température moyenne de pyrolyse de 720°C nous avons trouvé que la pyrolyse de 100 g d'écorces s'accompagne de la production de 7 g de goudrons (31).

D'après la formule chimique de ces goudrons (analyse faite par le CNRS sur les goudrons obtenus avec notre appareil), nous pouvons écrire leur réaction de combustion :



Ainsi l'énergie contenue dans les goudrons formés par la pyrolyse d'écorces à 720°C est de 0,52 Kcal/g bois soit 9,1% de l'énergie initiale qu'elles contiennent.

Ce mémoire présente un travail directement lié au phénomène de la production des goudrons dans des installations de fabrication de gaz à partir de la thermoconversion de la biomasse.

En collaboration avec St Gobain (par l'intermédiaire de la société Tunzini Nessi Entreprise d'Équipement) et avec le centre de recherche de Pont à Mousson, le laboratoire de photochimie appliquée de l'université de Nancy I à partir de résultats du laboratoire, a conçu et développé un procédé de pyrolyse rapide d'écorces de pins.

Son principe est le suivant (cf schéma I.1) :

Des écorces de pin préalablement séchées sont introduites dans un pyrolyseur à lit fluidisé dont la température du caloporteur, du quartz  $\alpha$  issu de Fontainebleau, est de 750°C. Le charbon de bois produit et l'excès de sable sont conduits, par un trop plein, vers un calcinateur à lit transporté, où le charbon de bois est brûlé dans un courant d'air préchauffé, permettant d'élever à 950°C la température du caloporteur. Ce dernier est alors réintroduit en pluie dans le lit fluidisé par l'intermédiaire d'un échangeur de chaleur de type "saturne".

Le gaz, chargé des goudrons issus de la pyrolyse des écorces, traverse cet échangeur à contre-courant du sable où sous l'action de la chaleur, les goudrons subissent une pyrolyse partielle.

Des résultats de laboratoire montrent que les dimensions à donner au "Saturne" pour obtenir une efficacité satisfaisante sont trop importantes et incompatibles avec les dimensions des autres parties du procédé.

Ce procédé a atteint aujourd'hui le stade pilote. Une unité de 500 kg/h a été construite dans l'enceinte de la papeterie "La Cellulose du Pin" à Factice. Le gaz fourni a une teneur en goudrons supérieure à 1% et reste donc impropre au transport sur de longues distances dans des tuyauteries ou à être utilisé comme carburant. Le but de notre étude est de trouver un moyen d'améliorer ce gaz en diminuant au maximum sa teneur en goudrons.

A la température ambiante, les goudrons se présentent sous forme d'un aérosol qu'il est très difficile de piéger; nous avons alors cherché un moyen de les pyrolyser par l'utilisation de catalyseurs.

Les travaux traitant de la pyrolyse des goudrons provenant de la biomasse sont peu nombreux. Parmi les résultats les plus récents, deux ont particulièrement retenu notre attention :

- Chembukulam et coll. (5) ont pyrolysé des goudrons, des liqueurs pyroligneuses et des gaz issus de la carbonisation de sciures de différentes origines. A 950°C, lorsque la décomposition des goudrons et des liqueurs pyroligneuses se fait au contact de semi-coke ou de charbon, elle produit plus de gaz à pouvoir calorifique plus élevé que lorsqu'elle est faite au contact de brique réfractaire.

- C. Ekström et coll. (12) ont étudié la conversion de goudrons, noir de carbone et méthane issus de la pyrolyse ou de la gazéification de la biomasse. Ils ont montré que le charbon de bois a un effet catalytique dès 800°C sur la conversion des goudrons et noir de carbone. Ils ont également mis en évidence la grande activité catalytique de la dolomie et du Ni. Cependant, les catalyseurs au Ni ont tendance à diminuer la production d'hydrocarbures au profit de CO et H<sub>2</sub> donc à baisser le pouvoir calorifique du gaz obtenu, ce qui oriente son utilisation vers le gaz de synthèse.

Par ailleurs les analogies existant entre les produits pétroliers et les molécules contenues dans les goudrons de la biomasse, permettent de penser que des catalyseurs utilisés par les industries pétrolières dans le procédé du "craquage catalytique" pourraient être également efficaces dans la pyrolyse de molécules organiques d'origines différentes. Cette idée a déjà été exploitée par certains chercheurs pour étudier la pyrolyse des goudrons provenant du charbon. C'est ainsi que Wen Yang Wen (41) a montré l'action de certaines argiles naturelles (kaolonite, bentonite) utilisées comme matériaux de base pour la fabrication de catalyseurs de craquage d'hydrocarbures par les industries pétrolières.

Enfin, une analyse bibliographique faite au laboratoire (23), fait apparaître que les composés utilisés en tant que catalyseur de la pyrolyse de la biomasse n'auraient qu'une faible action sur les réactions de dégradation des molécules initiales de la biomasse (réactions primaires), mais qu'ils agiraient plutôt sur les réactions mettant en jeu un ensemble d'équilibres chimiques simultanés, faisant intervenir les produits des réactions primaires et les réactions de craquage des molécules de goudrons (réactions secondaires). Ainsi, les catalyseurs de la pyrolyse de bois à base de Ni, Ca, Na et K agiraient en fait sur la pyrolyse des goudrons.

Dans le travail que nous présentons, nous avons choisi d'étudier plus particulièrement un certain nombre de ces catalyseurs suivant deux procédés expérimentaux différents :

- étude de la pyrolyse de goudrons isolés (i.e: sans la présence du gaz de pyrolyse des écorces) avec un appareil que nous appellerons "appareil I".
- étude de la pyrolyse des goudrons au sein du gaz de pyrolyse des écorces de pins avec un appareil que nous appellerons "appareil II".

Avec l'appareil I nous avons plus particulièrement effectué les expériences suivantes:

a) nous avons déposé différents sels métalliques ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  et  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  choisis essentiellement pour l'activité catalytique de leurs cations reconnue dans la littérature (23, 20), sur un support de catalyseur communément employé (du graphon).

Sur ces échantillons nous avons:

- comparé les actions catalytiques par la détermination des degrés d'avancement de la réaction de pyrolyse de goudrons isolés, toutes conditions expérimentales étant fixées.

- mesuré le pouvoir calorifique inférieur du gaz obtenu en fonction du temps ce qui nous a conduit à établir une comparaison des cinétiques d'empoisonnement des surfaces réactives.

b) en raison de l'activité de la dolomie dans la réaction de décomposition des goudrons, nous avons examiné de la même façon ce matériau et du  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  déposé sur du graphon.

c) le problème de la formation de bistre dans les cheminées étant résolu par des produits industriels anti bistre, nous avons voulu par la même méthode expérimentale étudier un de ces produits.

d) parmi les catalyseurs envisagés ayant une vitesse d'empoisonnement faible, nous avons choisi d'étudier plus spécialement le Ni et le Na en les déposant d'une part sur un support d'alumine inerte et d'autre part sur un support actif: la dolomie décarbonatée.

Le choix de Na se justifie par son action catalytique intéressante dans la réaction de pyrolyse du bois (31) et celui de Ni par son activité importante dans la réaction de pyrolyse des goudrons provenant de la pyrolyse de bois (4).

Avec l'appareil II nous avons déterminé la variation du temps de pyrolyse totale des goudrons en fonction de la température pour un certain nombre de solides; à partir de ces résultats nous avons pu calculer des constantes cinétiques importantes: la constante de vitesse de la réaction de pyrolyse des goudrons en présence de chacun des solides, son énergie d'activation et son facteur de fréquence. La détermination de la composition du gaz nous a permis également de calculer dans un grand nombre de cas son pouvoir calorifique.

Les solides sélectionnés ont été:

- la dolomie décarbonatée et recarbonatée dont nous avons déjà mis en évidence l'action catalytique sur la pyrolyse des goudrons (10)

- des supports de catalyseurs soit à base de  $\text{SiO}_2$  (silice précipitée à grande surface spécifique et sable) soit à base d'alumines à grandes surfaces spécifiques

- deux types de charbon de bois d'origine différente (charbon de bois d'écorces de pins et charbon de bois de hêtre activé)

- des silicoaluminates et un silicate de Ca naturels contenant des quantités variables de Na, K et Ca. Parmi les silicoaluminates étudiés, la bentonite est utilisée dans la préparation de catalyseurs industriels de craquage de coupes pétrolières lourdes.

Enfin la dolomie décarbonatée ayant manifesté la meilleure action catalytique dans la réaction qui nous intéresse, nous avons procédé à une étude systématique de son comportement (en étudiant la variation de sa structure cristallographique, sa capacité à piéger le  $\text{CO}_2$  etc... ) au cours des différentes contraintes qu'elle aurait à subir dans le cadre de son utilisation comme catalyseur dans un procédé industriel de pyrolyse de matériaux lignocellulosique.

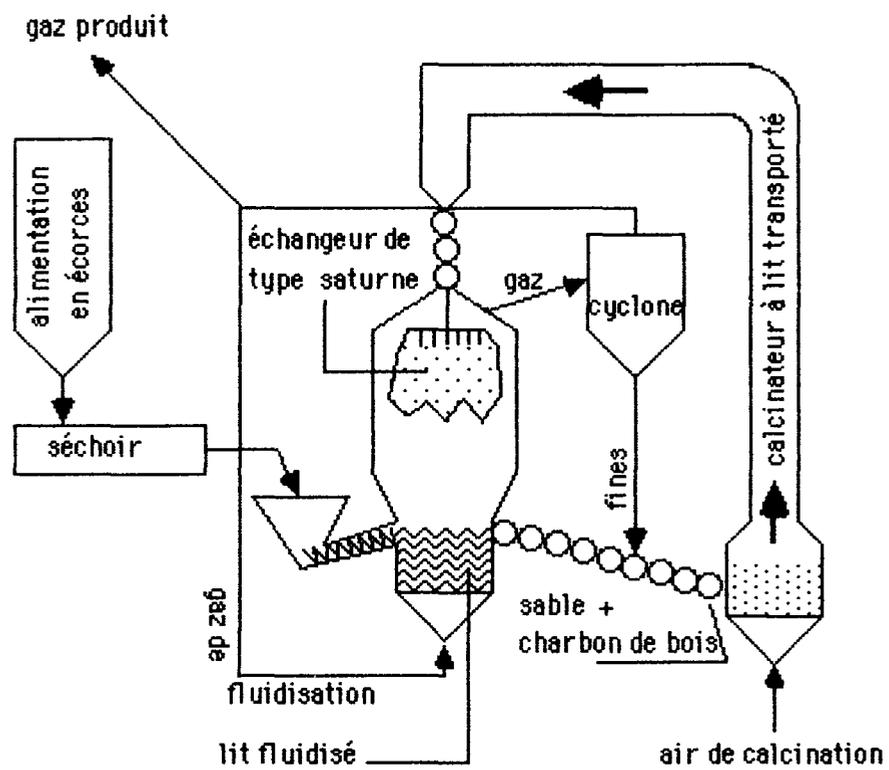


Schéma I.1: procédé de pyrolyse rapide d'écorces de pin  
développé par TNEE

## CHAPITRE II

### DESCRIPTION ET PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT

### DES APPAREILS UTILISES

## **II.1 APPAREILS D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES GOUDRONS**

Dans le procédé industriel développé par TNEE, les goudrons produits par la pyrolyse de la biomasse se trouvent dispersés dans un mélange de gaz, d'eau et d'autres sous-produits hydrosolubles.

Une étude de la pyrolyse des goudrons peut s'opérer de deux façons différentes :

- les goudrons sont isolés puis réinjectés dans un réacteur où ils subiront une pyrolyse en milieu contrôlé : ceci permet d'examiner directement la cinétique de pyrolyse des goudrons ;

- la pyrolyse des goudrons se fait dans le mélange de gaz issu de la pyrolyse de la biomasse : ceci permet l'étude de la dégradation des goudrons telle qu'elle peut avoir lieu dans un procédé industriel.

Nous avons, au laboratoire, examiné ces deux types de pyrolyse, ce qui a nécessité la construction et la mise au point de deux appareils différents.

## **II.1.1 APPAREIL D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES GOUDRONS ISOLES**

### **(appareil I)** (cf. Fig. II.1)

L'appareil est alimenté pendant la durée de chaque expérience par un flux d'He sec ou humide et par un débit de goudrons injectés au moyen d'une seringue. Après réaction chimique, les gaz obtenus débarrassés des goudrons restant et de la vapeur d'eau sont analysés par chromatographie en phase gazeuse.

Il nous a permis d'une part de mesurer le taux de gazéification des goudrons lorsque la réaction de pyrolyse a lieu au contact de sels de Ni, Na, Mg, Ca, Zn, Fe et Cu déposés sur un carbone à haute surface spécifique et d'autre part de déterminer le temps de pyrolyse totale des goudrons lorsque la réaction a lieu au contact de sels de Ni et Ca déposés soit sur des alumines à grande surface spécifique soit sur de la dolomie décarbonatée.

### **II.1.1.1 Description**

#### **II.1.1.1.1 Alimentation de l'appareil en goudrons** (cf. I Fig. II.1)

Préalablement à chaque expérience, une seringue d'alimentation en verre pouvant contenir 20 ml de goudrons est remplie puis pesée. Cette réserve est alors placée sur un appareil qui actionne l'avancement à vitesse constante du piston de la seringue, assurant ainsi un débit de goudrons stable pendant chaque manipulation.

La seringue est reliée à une aiguille en inox de 3 mm de diamètre intérieur, sa longueur est calculée pour arriver juste au bord du puits thermométrique du réacteur.

Ce système assure à la sortie de l'aiguille un débit moyen de goudrons très stable (cf. Fig. II.2) qui peut aisément être changé en modifiant la vitesse d'avancement du piston de la seringue. En réalité, le débit instantané varie car il se forme, à la sortie de l'aiguille, des bulles de goudrons qui éclatent et des coulées le long du puits thermométrique.

#### **II.1.1.1.2 Alimentation de l'appareil en gaz (cf.II Fig. II.1 )**

Le réacteur est en permanence traversé par un courant de gaz constitué d'He sec ou humide. Cet He provient d'une bouteille fournie par l'Air Liquide, il est de qualité N45 . Son débit est fixé grâce à une vanne de type Brooks qui assure sa constance même en cas de variation de la perte de charge en aval de ce système d'introduction.

Le taux d'humidité de l'He est fixé par un barbotage dans de l'eau pure dont la température est régulée par un bain-marie. A sa sortie du saturateur en eau et jusqu'à son entrée dans le réacteur, ce flux de gaz est maintenu à une température de 80°C, au moyen d'un enroulement de cordon chauffant pour éviter toute condensation de l'eau vaporisée.

A l'entrée du réacteur, nous disposons ainsi d'un gaz à teneur en vapeur d'eau constante et à débit stable.

#### **II.1.1.1.3 Réacteur( cf.III Fig. II.1)**

Le réacteur est constitué par un tube de silice de 4 cm de diamètre extérieur et de longueur 20 cm, muni d'un puits thermométrique central de diamètre extérieur 8 mm. Il est fermé à sa base par un fritté en silice de perte de charge 20 mm d'eau.

Sa température est fixée par un enroulement de thermocoax maintenu à la température de consigne au moyen d'un régulateur.

La température à laquelle s'effectue la réaction de pyrolyse des goudrons est mesurée au fond du puits thermométrique soit à 3 mm au-dessus du fritté.

La réaction de pyrolyse des goudrons dans ce réacteur est soit homogène, soit hétérogène quand elle s'effectue en présence d'un lit de solide reposant sur le fritté.

#### **II.1.1.1.4 Test colorimétrique (cf.IV Fig. II.1)**

Les goudrons se présentent à température ambiante sous la forme d'un aérosol très fin, qui est complètement retenu par du coton hydrophile.

Nous avons donc placé à la sortie du réacteur de pyrolyse des goudrons, une petite ampoule en verre bourrée de coton. Elle permet de visualiser par son changement de couleur par rapport à une ampoule contenant du coton propre la présence de goudrons dans le gaz qui sort du réacteur.

#### **II.1.1.1.5 Système de purification des gaz (cf.V Fig. II.1 )**

Pour analyser la composition du gaz sortant du réacteur, nous disposons de chromatographes et de cellules infra-rouges qui doivent être protégés de la vapeur d'eau et des divers produits condensables générés par la pyrolyse ou contenus dans les goudrons non pyrolysés dans le réacteur.

Tous ces composés sont piégés à l'aide d'un tube en U bourré de coton et plongé dans un bain d'acétone et de carboglace.

Ce système nous permet d'isoler à sa sortie les gaz permanents constitués de  $H_2$ , He, CO,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ .

#### **II.1.1.1.6 Système d'analyse des gaz (cf.VI Fig.II.1 )**

Il est constitué par une série de deux détecteurs infra-rouges et de deux chromatographes en phase gazeuse suivis de trois cellules permettant de stocker du gaz durant la manipulation dans le but d'en faire une analyse ultérieure.

Les détecteurs infra-rouges utilisés permettent de mesurer en continu (avec les cellules dont nous disposons) des teneurs en  $\text{CO}_2 < 4\%$  et  $\text{CO} < 2,6 \%$ ; indirectement, ils permettent aussi de détecter un éventuel bouchage de l'aiguille d'introduction des goudrons, qui se traduit par une chute de la teneur en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  dans les gaz sortant du réacteur.

Le dosage de  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$  et des hydrocarbures en  $\text{C}_2$  en chromatographie se pratique couramment en utilisant de l'He comme gaz vecteur, mais dans ce cas il devient très difficile de doser  $\text{H}_2$  qui se présente sous la forme d'un pic positif ou négatif selon sa concentration relative.

L'emploi d'un gaz vecteur autre que l'He est prohibé car il devient impossible de séparer correctement He et  $\text{H}_2$  (qui ont des propriétés moléculaires voisines) sur une colonne permettant la séparation des autres gaz.

Nous avons donc utilisé deux chromatographes, le premier pour le dosage de  $\text{H}_2$  et le second pour celui de tous les autres gaz.

- analyse de  $\text{H}_2$  : nous utilisons un appareil INTERSMAT IGC 112 M dont la colonne d'analyse mesure 6m de long pour 1/4 de pouce de diamètre intérieur. Cette colonne est pleine de tamis moléculaire 5 Å de granulométrie 23-24 (normes AFNOR), elle assure la rétention de tous les gaz sauf He et  $\text{H}_2$ .

Le gaz vecteur est de l'azote à un débit de 40 cc/mn.

La détection se fait par un catharomètre maintenu à 50°C.

Ce système nous permet une séparation de  $\text{H}_2$  et He permettant un dosage jusqu'à des teneurs voisines de 0,5% d' $\text{H}_2$  pour un temps d'analyse inférieur à 3 mn à 50°C.

- analyse de tous les autres gaz : nous disposons d'un appareil PERKIN ELMER F6 dont la colonne d'analyse mesure 1,5 m de long pour 4 mm de diamètre intérieur. Cette colonne est pleine de carbosphère qui ne retient les hydrocarbures qu'à partir de  $\text{C}_3$  et laisse donc passer tous nos gaz permanents.

Le gaz vecteur est de l'He dont le débit est 20 cc/mn.

La détection se fait par un catharomètre maintenu à 50°C pour CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> suivi par un détecteur à ionisation de flamme qui permet de mesurer des teneurs voisines de 0,01%, pour tous les hydrocarbures.

Cette colonne est maintenue à une température de 100°C afin de limiter le temps d'analyse à 30 mn.

## **II.1.1.2 Principe de fonctionnement**

### **II.1.1.2.1 Préparation des goudrons**

Nous avons utilisé des goudrons que nous avons obtenus à partir de la pyrolyse d'écorces de pins.

Les écorces tombent de la boîte d'alimentation dans le réacteur de pyrolyse des écorces (cf. figure II.3) à un débit d'environ 1 g / mn, où elles s'y pyrolysent à la température de 720°C.

Dans ces conditions le bilan de la pyrolyse des écorces est d'après (30):

- charbon de bois 0,18 g/g d'écorces
- phase aqueuse (que nous appellerons eau ) 0,27 g/g d'écorces soit 340 Ncc/g d'écorces
- goudrons 0,07 g/g d'écorces
- gaz 0,48 g/g d'écorces soit 600 Ncc/g d'écorces

La totalité du gaz qui sort du réacteur est refroidie dans un piège en verre (piège 1) maintenu à 0°C. La plupart des goudrons et de l'eau se condensent dans ce récipient.

La partie non piégée des goudrons se présente sous forme d'un aerosol dans le gaz de pyrolyse des écorces; nous en récupérons une partie en faisant barboter ce gaz dans un récipient plein d'acétone.

Malgré ce double système, une partie des goudrons ne sont pas piégés et sont alors libérés dans l'atmosphère avec le gaz de pyrolyse des écorces.

Les goudrons qui se sont condensés dans le réacteur de pyrolyse des écorces (à hauteur du réfrigérant), sont récupérés lors de son nettoyage à l'acétone. La solution d'acétone est ensuite mélangée avec celle qui provient du piège 2, et l'ensemble est distillé pour en isoler les goudrons.

Lors du réchauffage du piège 1, les goudrons sont séparés de l'eau par décantation.

La dernière opération consiste à mélanger les deux échantillons de goudrons obtenus. Cette méthode nous permet de récupérer la quasi totalité des goudrons produits par la pyrolyse des écorces; ils se présentent sous la forme d'un liquide visqueux de teinte marron foncé.

### **II.1.1.2.2 Mode opératoire**

Avant chaque expérience, nous pesons la seringue pleine de goudrons qui sera ensuite placée sur l'appareil d'alimentation en goudrons.

Nous réglons le débit d'He et la température du saturateur en vapeur d'eau, avant de connecter l'arrivée de gaz sur le réacteur.

Le réacteur, préalablement rempli d'une quantité de catalyseur bien déterminée (représentant une hauteur de lit d'environ 1,5 cm), est porté à la température choisie et purgé.

Lorsque la purge est terminée, nous mettons en marche le système d'injection des goudrons; au cours de leur descente dans le réacteur, ils se vaporisent et traversent le lit de catalyseur où ils sont pyrolysés.

Les gaz produits, après avoir traversé le système de purification (cf. figure II.3), sont analysés.

A l'aide des cellules placées à la sortie de la boucle du dernier chromatographe, on stocke du gaz qui sera analysé après l'expérience. Ceci permet de connaître la composition de la phase gazeuse toutes les 10 mn.

Lorsque l'expérience est terminée, la seringue est de nouveau pesée afin d'en déduire  $D_{gd}$  le débit massique moyen de goudrons qui a traversé le réacteur.

#### **II.1.1.2.2.1 DETERMINATION DU TAUX DE GAZEIFICATION DES GOUDRONS**

La connaissance de la composition du gaz purifié et du débit initial d'He permet de déterminer le taux de gazéification des goudrons .

Si  $X_{i_s}$  est le pourcentage de gaz  $i$  dans le gaz purifié provenant de la pyrolyse des goudrons ( $i = H_2, CO, CO_2, \text{etc...}$ ),  $D_{g_i_s}$  le débit de gaz  $i$ ,  $D_s$  le débit total de gaz incondensable et  $D_{He_e}$  le débit d'He entrant dans le réacteur (qui est identique à celui qui en sort  $D_{He_s}$ ), alors:

$$D_{gi_s} = X_{i_s} \cdot D_s \text{ avec } D_s = D_{He_e} + \sum_j D_{gi_s} = D_{He_e} + D_s \cdot \sum_j X_{i_s} \text{ ou}$$

$$D_s = \frac{D_{He_e}}{1 - \sum_j X_{i_s}} \text{ et } D_{gi_s} = X_{i_s} \frac{D_{He_e}}{1 - \sum_j X_{i_s}}$$

Ainsi le débit massique  $m_{i_s}$  du gaz incondensable  $i$  (dont la masse molaire est  $M_i$ ) est:

$$m_{i_s} = \frac{D_{gi_s} \cdot M_i}{22400}$$

et le débit massique total de gaz issu de la pyrolyse des goudrons est :  $M_s = \sum_i m_{i_s}$

Si nous appelons  $M_{gd_g}$  le débit moyen de goudrons entrant dans le réacteur, le pourcentage de gazéification devient:  $\tau = 100 \cdot M_s / M_{gd_g}$ .

REMARQUE: comme la pyrolyse des goudrons donne du gaz, du charbon de bois et de la vapeur d'eau, le pourcentage de goudrons gazéifié n'atteint jamais 100%.

### II.1.1.2.2.2 DETERMINATION DU TEMPS DE PYROLYSE TOTALE DES GOUDRONS

Nous appellerons temps de pyrolyse totale des goudrons (ou  $T_s$ ), le temps minimum que les molécules de goudrons doivent rester dans la zone de réaction pour assurer leur décomposition complète .

Dans le cas d'une réaction en phase homogène,  $T_s$  est identique au temps moyen passé par les molécules de gaz dans le réacteur.

Dans le cas de la présence d'un solide dans le réacteur, nous assimilerons  $T_s$  (qui représente dans ce cas le temps de contact moyen des molécules de goudrons avec la surface du solide) au temps moyen passé par les molécules de gaz dans le réacteur, le volume du réacteur étant alors limité au volume occupé par le solide (cf. II.1.1.2.2.2.1).

La définition de  $T_s$  est alors :  $T_s = V_r/DI$  où :

- $V_r$  est le volume du réacteur accessible au gaz
- $DI$  est le débit de gaz qui traverse le réacteur

#### II.1.2.2.2.1 CALCUL DU VOLUME DU REACTEUR

Nous décomposons notre réacteur en silice en deux zones (cf. schéma II.a) :

- Une zone placée avant le lit de solide dans laquelle les gaz vont se réchauffer: nous supposons que dans cette zone (qui est plus froide que le lit de solide), la pyrolyse des goudrons, qui a lieu en phase homogène, a une cinétique lente et que sa contribution à la disparition des goudrons peut-être négligée par rapport à celle du lit de solide.

- Le lit de solide qui délimite véritablement la géométrie du réacteur.

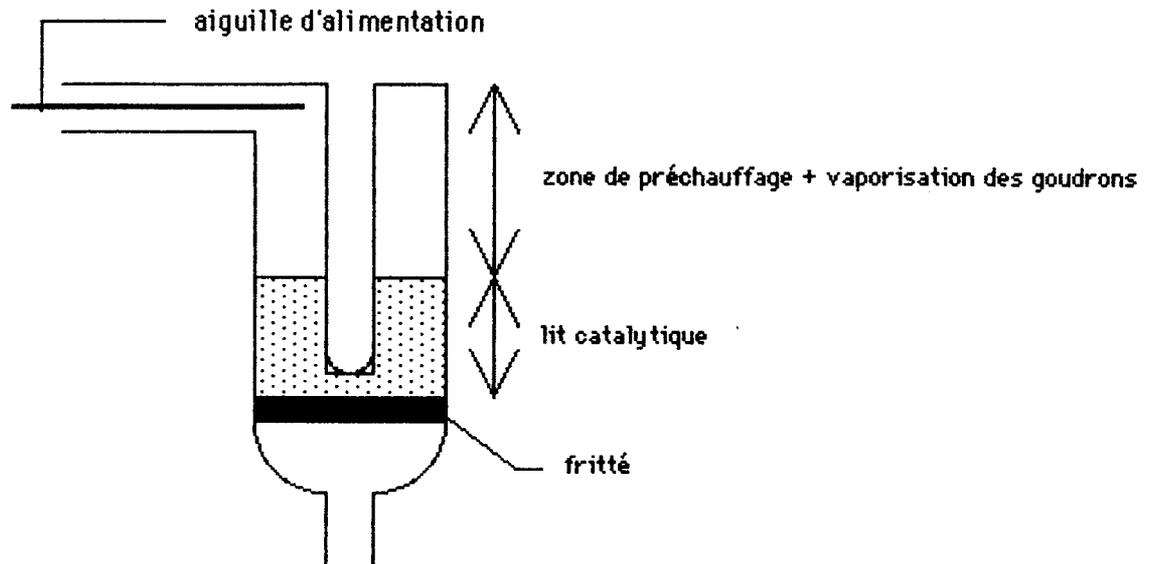


schéma II.a: réacteur de pyrolyse des goudrons isolés.

Avant chaque expérience nous avons mesuré avec précision la hauteur  $H$  et la masse  $m$  du lit de solide, alors :  $V_r = \pi * H * (R^2 - r^2) - V_m$  où  $V_m$  est le volume de matière du solide (espaces intergranulaires et volume poreux exclus),  $R$  est le rayon intérieur du réacteur et  $r$  le rayon extérieur du puits thermométrique).

On peut relier  $V_m$  à la masse de solide utilisée par  $V_m = m/D_c$  où  $D_c$  est la densité cristallographique de solide utilisé. Il vient alors :  $V_r = \pi * H * (R^2 - r^2) - m/D_c$ .

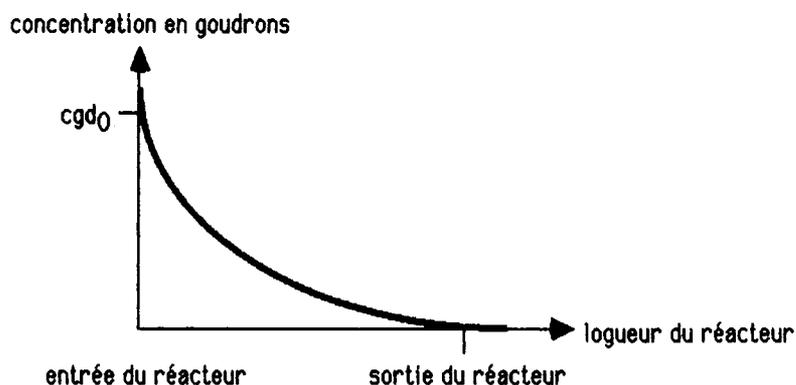
#### II.1.1.2.2.2 Détermination du débit limite

Le gaz qui traverse le réacteur est constitué d'He, de vapeur d'eau provenant du saturateur, des goudrons non pyrolysés et des gaz provenant de la pyrolyse des goudrons.

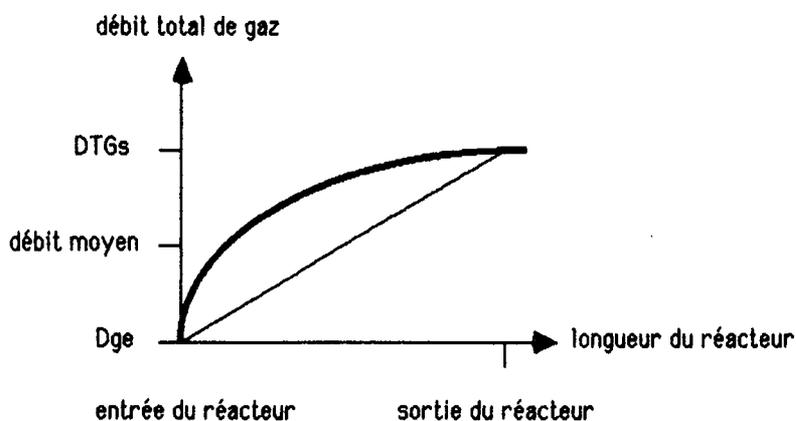
A l'entrée du lit de solide, le gaz ne contient que de l'He humide et des goudrons vaporisés. Lorsqu'il progresse dans ce lit, il va s'enrichir en gaz provenant de la pyrolyse des goudrons et son débit va augmenter (une molécule de goudron qui se pyrolyse fournit plusieurs molécules de gaz).

A l'intérieur du réacteur, la vitesse de pyrolyse des goudrons dépend de  $C_{gd}$  (concentration en goudrons) : elle sera plus élevée à l'entrée du lit où  $C_{gd}$  est maximum qu'à sa sortie où  $C_{gd}$  est très petit.

Dans notre lit le profil de la concentration en goudron aura l'allure suivante :



Par voie de conséquence le débit de gaz issu de la pyrolyse des goudrons augmentera plus vite à l'entrée du réacteur qu'à sa sortie selon le profil suivant :



Le débit moyen réel  $D_l$  des gaz dans notre réacteur sera inférieur au débit total des gaz sortant du réacteur ( $DTG_s$ ) et sera supérieur à la moyenne  $(DTG_e + DTG_s)/2$  ;  $DTG_e$  est le débit de gaz à l'entrée du lit de solide (He humide + goudrons vapeurs). Nous pouvons alors encadrer  $D_l$  suivant :  $(DTG_e + DTG_s)/2 \leq D_l \leq DTG_s$  avec d'après II.1.1.2.2.2.22  $DTG_s = D_s + DH_2O_s + Dgd_s$ .

### 11.1.1.2.2.2.1 calcul du débit total de gaz à l'entrée du lit de solide $DTG_e$ .

$DTG_e$  s'écrit:  $DTG_e = DHe_e + DH_2O_e + Dgd_e$  où:

-  $DHe_e$  est le débit d'He maximum pouvant entrer dans le réacteur sans que le test de coton qui le suit ne se colore. Sa détermination pratique se fait par l'ouverture progressive de la vanne Y contrôlant le débit d'He entrant dans l'appareil.  $DHe_e$  est mesuré directement avec un débit-mètre avant chaque expérience.

-  $DH_2O_e$  est déterminé à partir de la pression de vapeur d'eau saturante ( $P_{sH_2O}$ ) à la température du saturateur:  $DH_2O_e = (P_{sH_2O} / P_o - P_{sH_2O}) * DHe_e$  ( $P_o$  est la pression atmosphérique).

-  $Dgd_e$  est le débit moyen de goudrons entrant dans le réacteur, il se calcule selon :

$$Dgd_e \text{ (Ncc/mn)} = 22400 \text{ (Ncc/mol)} * Mgd_e \text{ (g/mn)} / M_t \text{ (g/mol)}$$

Où  $Dgd_e$  est le débit massique de goudrons et  $M_t = 115$  g/mol la masse molaire moyenne des goudrons calculée à partir de leur composition chimique donnée par ELLIOTT (14).

Ces expressions permettent de calculer  $DTG_e = DHe_e (1 + P_{sH_2O}/P_{atm.}) + Dgd_e * 22400/M_t$ .

$$\text{Alors } DTG_e = DHe_e \left( 1 + \frac{P_{sH_2O}}{P_o - P_{sH_2O}} \right) + Mgd_e \cdot \frac{22400}{M_t}$$

### II.1.1.2.2.2.2 calcul du débit total de gaz sortant du réacteur $DTG_s$

Le débit total de gaz sortant du réacteur est  $DTG_s = DHe_s + DH_2O_s + Dgd_s + Dg_s$

- L'He étant non réactif :  $DHe_s = DHe_e$

- La principale cause de consommation d'eau est due à la combustion du film de carbone empoisonnant la surface. Aux températures utilisées dans nos expériences la vitesse de cette réaction est très petite aussi nous considérerons que  $DH_2O_s = DH_2O_e$ .

-  $Dgd_s$ , le débit de goudrons gazeux à la sortie du réacteur est considéré comme nul car nous nous plaçons dans les conditions de pyrolyse totale des goudrons

-  $Dg_s = \sum_i Dgi_s = Ds * \sum_i Xi_s = DHe_e * (\sum_i Xi_s / (1 - \sum_i Xi_s))$  (cf. II.1.2.2.1):

$$DTG_s = DHe_e \left( 1 + \frac{PsH_2O}{Po - PsH_2O} + \frac{\sum_i Xi_s}{1 - \sum_i Xi_s} \right)$$

Le débit réel moyen des gaz sera borné comme déjà mentionné par :  $(DTGe + DTGs) / 2 \leq D1 \leq DTGs$ .

### II.1.1.2.2.3 Expression du temps de pyrolyse totale des goudrons $Ts$

Nous venons de définir la fourchette de débits entre lesquels se trouve le débit de gaz réel maximum qui peut conduire à une pyrolyse des goudrons totale. Nous en déduisons une fourchette de valeurs pour  $Ts$ :  $Vr / DTGs \leq Ts \leq 2 * Vr / (Dge + DTGs)$ .

Pour sa détermination, il est nécessaire de ramener les débits dans les conditions de température et de pression qui règnent dans le réacteur.

### **II.1.2. APPAREIL D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES GOUDRONS AU SEIN DU GAZ DE PYROLYSE DES ECORCES (cf.Fig. II.3)**

Une boîte d'alimentation délivre un débit constant d'écorces de pin qui tombent par gravité dans le réacteur de pyrolyse des écorces dont la température est fixée à 720°C. Les produits gazeux (eau, gaz, goudrons, etc...) qui proviennent de la réaction de pyrolyse des écorces, sortent par un tube de jonction, chauffé pour éviter la condensation des goudrons et sont séparés en deux flux.

Le premier flux passe directement dans un système de purification puis est analysé par chromatographie en phase gazeuse ce qui permet de connaître directement la composition du gaz de pyrolyse des écorces. Un débitmètre permet en outre de connaître son débit volumique.

Le deuxième flux traverse le réacteur de pyrolyse des goudrons, la réaction se fait alors en présence du gaz de pyrolyse des écorces. A la sortie de ce réacteur, le gaz est purifié puis analysé par chromatographie en phase gazeuse. Son débit volumique est mesuré au moyen d'un débit-mètre.

Cet appareil nous a permis de déterminer les temps de pyrolyse totale des goudrons au contact des solides suivants:

- dolomie décarbonatée et dolomie recarbonatée
- silice sous forme de sable ou précipitée à haute surface spécifique
- aluminés à hautes surfaces spécifiques
- charbons de bois d'origines différentes
- silico-aluminates naturels
- silicate de calcium

### **II.1.2.1 Description**

#### **II.1.2.1.1 Boîte d'alimentation en écorces (cf.I Fig. II.3 )**

Au début de chaque expérience, la boîte d'alimentation est remplie par des écorces pilées dont le diamètre des particules est compris entre 0,25 mm et 0,3 mm. Ces particules sont entraînées dans un mouvement de rotation au moyen d'un balai tournant à vitesse constante et frottant sur le fond de la boîte.

Légèrement excentrée, se trouve une pastille de diamètre calibré, percée en son centre d'un trou à bord biseauté de 2 mm (cf.Fig. II.3 a). Elle affleure au fond de la boîte et va se trouver balayée régulièrement par les écorces qui vont tomber par gravité en direction du réacteur de pyrolyse des écorces.

La constance du débit moyen d'écorce est assurée :

- d'une part grâce à une vitesse de rotation fixe du balai permettant un balayage régulier du trou d'extraction des particules;

- d'autre part au moyen d'un flux d'He de 100 cc/mn qui entre dans l'appareil par le sommet de la boîte. Ce flux provoque un écoulement forcé en direction du réacteur de formation des goudrons et il évite les remontées gazeuses issues de ce réacteur qui contiennent en particulier de l'eau et des goudrons. En son absence, ces produits se condensent dans le tube d'introduction des écorces provoquant l'adhésion des particules d'écorce sur les parois du tube qui finit par se colmater.

### **II.1.2.1.2 Réacteur de pyrolyse des écorces (cf. II Fig. II.3)**

Il s'agit d'un tube d'inox réfractaire (NS 30) chauffé par un four hémicylindrique Fibrothal qui laisse échapper les gaz à sa partie inférieure par un trou de 6 mm de diamètre.; il est fermé à sa base par une bride.

La bride supporte une pièce métallique (1 Fig. II.3) dont le rôle est double :

- le plateau, percé à sa partie supérieure constitue une grille. Il permet aux gaz issus de la pyrolyse des écorces de s'échapper. Il est placé de telle façon que sa partie supérieure coïncide avec la température maximale du four ainsi les écorces se pyrolysent à l'endroit le plus chaud du réacteur.

- la présence de cette pièce occupant un volume important diminue le volume mort et permet d'abaisser le temps de réponse de l'appareil.

La partie supérieure de ce réacteur est refroidie par un serpentin en cuivre. On évite ainsi que des goudrons et de l'eau ne se condensent au niveau du trou d'entrée des écorces dans le réacteur. Ceci permet une alimentation plus régulière en évitant le collage des écorces tout en délimitant mieux la zone de pyrolyse et en protégeant le joint d'étanchéité.

### **II.1.2.1.3 Tube de jonction**

Ce tube, chauffé à 500 °C pour éviter la condensation des goudrons entre les deux réacteurs, a deux fonctions :

- il sert à relier le réacteur de pyrolyse des écorces à celui de pyrolyse des goudrons.

- par l'intermédiaire d'une dérivation et de deux vannes (V1 et V2), il sert à réguler le débit qui traverse le réacteur de pyrolyse des goudrons.

#### **II.1.2.1.4 Réacteur de pyrolyse des goudrons (cf.III Fig. II.3)**

Notre réacteur de pyrolyse des goudrons est constitué par une cavité de 16 cm de long et 3,5 cm de diamètre, délimitée dans un bloc métallique. Deux gorges, de part et d'autre de la cavité ont été creusées pour limiter les pertes thermiques par conduction.

Le centrage de notre lit catalytique autour de la température maximale de la cavité est réalisé par deux tampons de laine de quartz.

A la sortie de ce réacteur, le gaz traverse un test colorimétrique (cf. 11.1.1.1.4).

#### **II.1.2.1.5 Système de purification des gaz et de régulation des débits gazeux (cf.IV Fig. II.3)**

A leur sortie des pièges de purification, chaque flux de gaz est régulé au moyen des vannes  $V_1$  et  $V_2$ . Le but est d'obtenir le débit maximum de gaz pouvant traverser le réacteur de pyrolyse des goudrons qui permette une décomposition totale de ces goudrons (test de coton à la limite de la coloration). Ce débit est obtenu par ouverture progressive de  $V_2$  et fermeture progressive de  $V_1$  de façon à maintenir constante la pression à l'entrée du réacteur. La vanne  $V_3$  sert à choisir le courant gazeux à analyser.

#### **II.1.2.1.6 Système d'analyse des gaz (cf. IV Fig. II.3)**

La composition de la phase gazeuse est déterminée au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse Intersmat IGC 112 M muni d'un détecteur à catharomètre. La colonne d'analyse a deux mètres de long pour 1/8 de pouce de diamètre, elle est remplie de carbosphère. Le gaz vecteur est un mélange  $H_2$ , He à 8% d' $H_2$ .

Nous faisons à 200°C, une analyse complète de notre gaz en 4'30'' (temps de rétention le plus long). La colonne permet de séparer les gaz suivants : H<sub>2</sub> (pour des concentrations >10%), CO, CH<sub>4</sub>, et les hydrocarbures en C<sub>2</sub>.

### **II.1.2.2 Principe de fonctionnement**

#### **II.1.2.2.1 Mode opératoire (cf. figure II.3)**

Avant chaque expérience, l'appareil est purgé à l'He ensuite, le flux d'He est fixé à 100 cc/mn pendant toute la durée d'une expérience.

A t=0, on met en marche le système d'alimentation qui va délivrer un débit d'écorces à 8% d'humidité d'environ 0,2 g/mn. elles tombent dans le réacteur de pyrolyse des écorces (RPE) où elles se pyrolysent à 720°C en donnant pour 1 g d'écorces pyrolysées (cf. paragraphe II.1.1.2.1) :

- 0,18 g de charbon de bois
- 340 Ncc d'eau
- 14 Ncc de goudrons
- 600 Ncc de gaz de pyrolyse (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, hydrocarbures en C<sub>2</sub>)

De ce bilan, on peut déduire que 1cc de gaz permanent issu de la pyrolyse des écorces s'accompagne de la formation de 0,56 cc d'eau et de  $1,17 \cdot 10^{-4}$  g de goudrons (soit  $10^{-6}$  mol).

L'He et tous les produits de la pyrolyse des écorces arrivent ensuite dans le tube de jonction où ils sont divisés en deux flux, dont on règle les débits indépendamment l'un de l'autre à l'aide des vannes V1 et V2.

Le flux qui débouche directement dans le système de purification, permet au début de chaque expérience, de déterminer la composition du gaz issu de la pyrolyse des écorces.

Il sert en outre, lorsque la vanne V2 est fermée, à mesurer  $D_0$ , le débit de gaz incondensable sortant du réacteur de pyrolyse des écorces.

On définit alors le rapport  $\chi = D_{He_0}/D_{g_0} = D_{He_0}/(D_0 - D_{He_0})$ , où  $D_{g_0}$  est le débit des gaz permanents produits par la pyrolyse des écorces.

La valeur moyenne de  $\chi$  pour l'ensemble de nos expériences est de  $\chi = 0,5$ .

L'autre flux traverse le réacteur de pyrolyse des goudrons, qui contient le lit de solide dont on veut mesurer l'activité catalytique. La masse  $m$  et la hauteur  $H$  de ce lit sont mesurées in situ.

Au début de chaque expérience, ce 2<sup>e</sup> flux est nul, on va l'augmenter peu à peu (par ouverture progressive de la vanne V2 et fermeture progressive de V1) jusqu'à ce que l'on constate la présence de goudrons dans le gaz sortant du réacteur de pyrolyse des goudrons (RPG).

Nous mesurons ainsi au débit-mètre,  $D_S$ , le débit maximal de gaz incondensable qui peut sortir du RPG tout en assurant la pyrolyse totale des goudrons.

Au moyen du chromatographe, nous déterminons la composition du gaz qui sort du RPG, pendant toute la durée d'une expérience.

La mesure de  $D_S$  nous permet de calculer le débit limite de gaz ( $D_l$ ) et le temps de pyrolyse totale des goudrons.

### II.1.2.2.1.1. DETERMINATION DU TEMPS DE PYROLYSE TOTALE DES GOUDRONS (Ts)

Le calcul du réacteur a été développé au paragraphe II.1.2.2.1; comme le RPG ne possède pas de puits thermométrique :  $VR = \pi * R^2 * H - (m/Dc)$

#### II.1.2.2.1.1.1 Détermination du débit limite D]

Nous nous proposons de tenter d'évaluer comme au paragraphe II.1.1.2.2.2.1 et .2 DTG<sub>e</sub> et DTG<sub>s</sub> qui représentent les débits totaux de gaz à l'entrée et à la sortie du RPG.

A la sortie du RPG, nous pouvons écrire :

$$DTG_s = DHe_s + Dg_s + Dgd_s + DH_2O_s = D_s + Dgd_s + DH_2O_s$$

Dans cette équation : Dgd<sub>s</sub> est le débit de goudrons vaporisés à la sortie du RPG

DH<sub>2</sub>O<sub>s</sub> est le débit d'eau vaporisée à la sortie du RPG

Dg<sub>s</sub> est le débit de gaz permanents produit par la pyrolyse des écorces puis par celle des goudrons

D<sub>s</sub> est le débit total de gaz purifié que l'on mesure à la sortie de l'appareil

De même à l'entrée du RPG nous pouvons écrire :  $DTG_e = DHe_e + Dg_e + Dgd_e + DH_2O_e$

Dans cette équation, Dg<sub>e</sub> est le débit de gaz produit par la pyrolyse des écorces.

Entre le RPE et le RPG, le gaz ne subit que des modifications de composition négligeables (température basse : 500°C, temps de séjour faible : 0,1s) puisque  $\chi = DHe_0 / Dg_0$ , il aura aussi pour expression  $\chi = DHe_e / Dg_e$  d'où  $DHe_e = \chi * Dg_e$

La composition de notre gaz à l'entrée du RPG est:

-0,57 Ncc d'eau / Ncc de gaz produit par la pyrolyse des écorces

-1,17  $10^{-4}$  g de goudrons qui représente 0,023 Ncc / Ncc de gaz produit par la pyrolyse des écorces

-X Ncc d'He / Ncc de gaz produit par la pyrolyse des écorces

L'examen des compositions du gaz entrant et sortant du RPG nous conduit à considérer deux types de calcul différents pour  $DTG_e$  et  $DTG_s$ . En effet, la pyrolyse sur dolomie décarbonatée à des températures inférieures à environ 750°C, s'accompagne d'une absorption de  $CO_2$ , qui conduit à déplacer certains équilibres, et qui aboutit à une variation non négligeable du DTGs.

a) cas général : la composition du gaz incondensable sortant du RPG ne diffère pas beaucoup de sa composition à son entrée.

Ceci nous amène à supposer que :

- le débit de vapeur d'eau entrant dans le RPG est peu différent de celui qui en sort ( $DH_2O_e = DH_2O_s$ ) : en raison de la faible quantité de carbone formée par la pyrolyse des goudrons nous considérerons comme très faible le débit de consommation d'eau correspondant à la gazéification de ce carbone.

- Les légères modifications de la composition du gaz incondensable sortant du RPG et provenant de la pyrolyse du bois ne provoquent pas de variation de son débit global ( $Dg_e = Dg_s$ ) : la diminution de débit consécutive à la consommation de certains gaz comme  $CH_4$ ,  $CO$  et  $H_2O$  est compensée par l'augmentation du débit d'autres gaz comme  $CO_2$  et  $H_2$ .

- La masse molaire moyenne des goudrons étant de 115 g/mol et la masse molaire moyenne des gaz que nous obtenons à la sortie du RPG étant de 20 g/mol: il nous est permis de penser qu'une mole de goudrons pyrolysée donnera au maximum 6 moles de gaz. L'erreur commise par ce raisonnement ne peut excéder 1 à 2 moles de gaz/mole de goudrons donc le débit de gaz total entrant dans le RPG ( $1,593 + \chi$  Ncc / Ncc de gaz de pyrolyse des écorces) s'enrichira de  $0,115 \pm 0,04$  Ncc de gaz, différence entre le volume de gaz issu de la pyrolyse des goudrons et celui qui est initialement occupé par les goudrons vaporisés. Ceci conduit à une erreur sur la détermination du  $DTG_S$  inférieure à 2%.

Pour 1 Ncc de gaz provenant de la pyrolyse des écorces, il y a 0,115 Ncc provenant de la pyrolyse des goudrons, alors  $Dgd_g$  donnera naissance à un volume de gaz permanent égal à 0,115  $Dg_e$  ce qui permet d'écrire:  $Dg_s = Dg_e + 0,115 Dg_e$  (nous sommes dans les conditions de pyrolyse totale des goudrons donc  $Dgd_s = 0$ ).

Avec ces hypothèses :

$$-DTG_s = DHe_s + Dg_s + Dgd_s + DH_2O_s = DHe_e + Dg_e(1 + 0,115) + DH_2O_e$$

$$-DTG_e = DHe_e + Dg_e + Dgd_e + DH_2O_e = DHe_e + Dg_e + 0,023*Dg_e + DH_2O_e$$

$$-D_s = DHe_s + Dg_s = DHe_e + Dg_e(1 + 0,115)$$

Nous avons déjà vu que  $DHe_e = \chi * Dg_e$  donc  $Dg_e = D_s / (1,115 + \chi)$ .

D'autre part, le bilan de la pyrolyse des écorces nous indique que 600 Ncc de gaz sont accompagnés de 340 Ncc d'eau alors  $DH_2O_e = Dg_e * (340/600) = 0,570 * Dg_e$ .

$$\text{Ce qui donne } DTG_s = \chi * Dg_e + Dg_e(1 + 0,115) + 0,570 * Dg_e$$

$$DTG_e = \chi * Dg_e + Dg_e + 0,023 * Dg_e + 0,570 * Dg_e$$

$$\text{soit finalement : } DTG_s = D_s * ((1,685 + \chi) / (1,115 + \chi))$$

$$DTG_e = D_s * ((1,593 + \chi) / (1,115 + \chi))$$

$DTG_e$  est le débit minimum du gaz à l'entrée du RPG et  $DTG_s$  est le débit maximum qu'il a à sa sortie. Ceci conduit à écrire :  $(DTG_e + DTG_s)/2 \leq DI \leq DTG_s$ .

b) cas de la dolomie décarbonatée: la pyrolyse effectuée avec de la dolomie décarbonatée dans le réacteur s'accompagne, pour le gaz sortant du RPG, d'une forte augmentation de la teneur en  $H_2$ , d'une disparition du  $CO_2$  (souvent totale) et d'une diminution importante de la teneur en CO.

L'absorption du  $CO_2$  est due à la réaction :  $CaO + CO_2 = CaCO_3$ , alors que nous attribuerons la disparition de CO et l'apparition de  $H_2$  essentiellement à la réaction chimique :  $H_2O + CO = CO_2 + H_2$  (réaction shift).

remarque : Les deux autres réactions possibles qui mettent en jeu  $C, H_2O, CO, CO_2$  et  $H_2$  sont :

- la réaction de Boudouard ( $2CO = C + CO_2$ ), dont les cinétiques d'équilibre sont lentes dans le domaine de température exploré ( $500^\circ C$  à  $750^\circ C$ ) et qui aura une influence négligeable sur la composition du gaz.

- la réaction de gazéification du carbone dans l'eau ( $C + H_2O = CO + H_2$ ) dont l'influence est également négligeable en raison de la très faible quantité de produits carbonneux provenant de la pyrolyse des goudrons.

- Données du problème :

La teneur en chacun des gaz incondensables  $i$  ( $i = CO, CO_2, H_2, \text{hydrocarbures}$ ) est  $Xi_e$  pour un débit total  $Dg_e$  à l'entrée du RPG et  $Xi_s$  pour un débit total  $Dg_s$  à sa sortie.

Nous ne tiendrons compte que des espèces  $CO, CO_2$  et  $H_2$  qui sont les seules espèces à réagir et à être dosée.

Pour chacun de ces gaz on peut écrire :  $D_{i_a} + D_{i_s} = D_{i_e} + D_{i_p} + D_{i_g}$  (équation 1) avec :

- $D_{i_a}$  = débit d'accumulation de l'espèce  $i$  dans le RPG
- $D_{i_s}$  = débit de  $i$  sortant du RPG
- $D_{i_e}$  = débit de  $i$  entrant dans le RPG
- $D_{i_p}$  = débit de production de  $i$  pour  $i = H_2$  ou  $CO_2$  (dans ce cas  $D_{i_p} > 0$ ) ou débit de consommation de  $i$  pour  $i = CO$  ou  $H_2O$  (dans ce cas  $D_{i_p} < 0$ ) par la réaction shift
- $D_{i_g}$  = débit de  $i$  généré par la pyrolyse des goudrons.

- Calcul de  $D_{i_g}$  : connaissant la composition moyenne du gaz produit par la pyrolyse des goudrons isolés ( $H_2 = 10,6 \%$  et  $CO = 44 \%$ ) et le débit de gaz total produit par la pyrolyse des goudrons ( $0,132 \text{ Ncc/ Ncc}$  de gaz de pyrolyse des écorces), il est possible de calculer  $D_{H_2g}$  et  $D_{COg}$ :

$$D_{H_2g} = 0,106 * 0,132 * D_{g_e} = 0,014 * D_{g_e}$$

$$D_{COg} = 0,440 * 0,132 * D_{g_e} = 0,058 * D_{g_e}$$

avec ces équations, (1) peut se réécrire, pour chacun des gaz considérés :

$$- X_{H_2s} * D_{g_s} = X_{H_2e} * D_{g_e} + D_{H_2p} + 0,014 * D_{g_e} \quad (D_{H_2a} = 0) \quad (\text{équation 1.1})$$

$$- X_{CO_s} * D_{g_s} = X_{CO_e} * D_{g_e} + D_{CO_p} + 0,058 * D_{g_e} \quad (D_{CO_a} = 0) \quad (\text{équation 1.2})$$

L'équation de la réaction du gaz à l'eau nous dit que :  $D_{H_2p} = - D_{CO_p} = D_{CO_{2p}} = - D_{H_2O_p}$  (équation 11.1).

L'égalisation de  $D_{H_2p}$  et  $- D_{CO_p}$  tirés des équations 1.1 et 1.2 permet d'écrire :

$$X_{H_2s} * D_{g_s} - 0,014 * D_{g_e} - X_{H_2e} * D_{g_e} = X_{CO_e} * D_{g_e} + 0,058 * D_{g_e} - X_{CO_s} * D_{g_s} \text{ donc :}$$

$$D_{g_s} * (X_{H_2s} + X_{CO_s}) = D_{g_e} * (X_{CO_e} + X_{H_2e} + 0,072) \text{ d'où :}$$

$$\frac{D_{g_s}}{D_{g_e}} = \frac{X_{H_2e} + X_{CO_e} + 0,072}{X_{H_2s} + X_{CO_s}} = K$$

La valeur de K nous indique la variation de débit que subissent les gaz permanents de pyrolyse en traversant le RPG.

Le débit d'eau consommé est d'après les équations I.1, II.1 et II.2:

$$DH_2O_p = -DH_{2p} = -Dg_e * (K * XH_{2s} - XH_{2e} - 0,014) \text{ d'où}$$

$DH_{2O_s} = DH_{2O_e} - Dg_e * (K * XH_{2s} - XH_{2e} - 0,014)$  ce qui conduit à :

$$DH_{2O_s} = 0,57 * Dg_e - Dg_e * (K * XH_{2s} - XH_{2e} - 0,014)$$

Dans ces conditions en reprenant les équations de départ:

$$-DTG_s = DHe_s + Dg_s + Dgd_s + DH_{2O_s}$$

$$-DTG_e = DHe_e + Dg_e + Dgd_e + DH_{2O_e}$$

nous obtenons:

$$-DTG_s = \lambda * Dg_e + K * Dg_e + Dg_e * (0,570 - K * XH_{2s} + XH_{2e} - 0,014)$$

$$-DTG_e = \lambda * Dg_e + Dg_e + 0,570 * Dg_e + 0,023 * Dg_e$$

qui donnent les expressions suivantes pour  $DTG_s$  et  $DTG_e$  :

$$DTG_s = Dg_e * (0,584 + \lambda + K * (1 - XH_{2s}) + XH_{2e})$$

$$DTG_e = Dg_e * (1,593 + \lambda)$$

Comme  $D_s = DHe_s + Dg_s = \lambda * Dg_e + K * Dg_e$  alors  $Dg_e = D_s / (\lambda + K)$  (Avec  $D$  compris entre  $DTG_e$  et  $DTG_s$ ).

**Remarque** : Il est impossible ici de déterminer a priori si  $DTG_s$  est plus grand ou plus petit que  $DTG_e$  à cause de l'absorption de  $CO_2$ , en conséquence on ne peut pas donner d'encadrement pour  $D$ .

**II.1.2.2.1.1.2** Expression du temps de pyrolyse totale des goudrons

Par un raisonnement analogue à celui qui a été décrit au paragraphe II.1.1.2.2.3, nous pouvons dire que  $T_s$  est compris entre  $(V_r/DTG_\theta)$  et  $(V_R/DTG_s)$ .

## **II.2. APPAREIL DE MESURE DES SURFACES (BET)** (cf. Fig. II.4)

La mesure des surfaces des solides se fait à partir de la connaissance d'une isotherme d'adsorption d'un gaz sur ce solide.

Tracer une isotherme d'adsorption d'un gaz sur un solide, nécessite la détermination de la quantité de gaz adsorbée à sa surface, en fonction de la pression d'équilibre qui règne au-dessus du solide maintenu à une température donnée. Pour cela, nous avons utilisé un appareil du type volumétrique à volume constant. Grâce à cet appareil, pour connaître une quantité de gaz adsorbé, il suffit de mesurer, avant et après l'adsorption, la pression de gaz dans des volumes géométriques donnés et thermostatés. Un tel appareil se compose de trois parties principales :

- la première (partie I figure II.4) où l'on mesure la quantité de gaz destinée à être mise en contact avec le solide,
- la seconde (partie II figure II.4) où se fait le phénomène d'adsorption,
- la troisième (partie III figure II.4) qui constitue la réserve de gaz à adsorber.

### **II.2.1 DESCRIPTION, PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT**

#### **II.2.1.1 Vannes à mercure**

Ces vannes remplacent les robinets à graisse dans les parties I et II, pour éviter les inconvénients dus à la désorption de gaz par les graisses de robinet.

## **II.2.1.2 Organes nécessaires à la réalisation du phénomène d'adsorption**

### **II.2.1.2.1 Cellule**

Elle contient le solide dont on veut mesurer la surface. La cellule que nous avons utilisée est en silice pour supporter des températures de l'ordre de 800°C requises par le dégazage des échantillons.

La sortie de cette cellule renferme un petit bouchon de laine de quartz qui empêche la remontée de l'échantillon dans le reste du système lors des dégazages.

Pendant toute la durée d'une manipulation (4 ou 5 jours), cette cellule est immergée dans un dewar qui contient une hauteur constante d'azote liquide.

### **II.2.1.2.2 Piège à vapeur de Hg**

C'est un simple tube en U refroidi à - 78°C par immersion dans un bain d'acétone et de carboglace. Il piège les vapeurs de Hg ou celles qui pourraient être dégagées par l'appareil.

A cette température, l'adsorption du Kr sur le Hg est négligeable.

### II.2.1.2.3. Manomètres

Pour mesurer nos pressions, nous disposons de deux jauges de type McLeod dont le principe est donné en annexe II.

La jauge avec la plus grosse chambre de compression (1) permet de mesurer des pressions de  $1 \cdot 10^{-6}$  à 0,35 mm Hg. La seconde chambre de compression plus petite (2) mesure des pressions de  $10^{-4}$  à 20 mm Hg.

Notre gamme de pression n'étant jamais supérieure à 1,8 mm Hg (pression saturante du Kr utilisé pour réaliser nos isothermes à la température de la carboglace), ce système permet de déterminer entièrement notre isotherme d'adsorption.

### II.2.1.2.4. Réserve de Krypton

Avant chaque expérience, nous soutirons du réservoir de Kr (7) un peu de gaz en ouvrant la vanne V3 (les vannes V1 et V2 sont fermées), plusieurs dizaines de mm Hg de ce gaz (quantité mesurée au moyen de la colonne à Hg placée en bout de l'appareil). Ce gaz va constituer notre réserve de Kr pour notre mesure de surface.

Ce Kr pouvant contenir des impuretés, nous allons le purifier par distillation avant de nous en servir comme adsorbat :

- le piège à  $N_2$  liquide est installé : les phases solides et gazeuses du Kr coexistent simultanément avec les impuretés. Pour ces dernières, les produits incondensables (qui sont majoritairement présents dans la phase gazeuse) sont évacués par l'ouverture de la vanne 1 durant un bref instant.

- la vanne Y1 étant refermée, le réservoir à N<sub>2</sub> liquide est enlevé. Sous l'effet de l'augmentation de la température, le Kr se sublime, permettant la vaporisation des impuretés qui pouvaient être piégées dans ses cristaux.

Ces opérations sont répétées jusqu'à l'obtention d'un Kr pratiquement pur. A ce moment, le piège à N<sub>2</sub> liquide installé permet de relever la valeur de la pression de vapeur saturante du Kr à - 196°C (1,8 mm Hg) au moyen de la jauge McLeod n°2.

#### **II.2.1.2.5 Station de vide**

Cette station sert à vider notre appareil de son contenu gazeux (jusqu'à obtention d'un vide collant avec le manomètre 1) avant chaque mesure de surface. Elle est mise à contribution pendant le dégazage des échantillons solides et la purification du Kr de la réserve de gaz.

Elle est constituée par une pompe à diffusion de Hg qui assure un vide secondaire  $P < 10^{-6}$  mm Hg, mise en série avec une pompe à palette de type Beaudoin qui crée un vide primaire d'environ 0,1 mm Hg.

Remarque : L'activation de nos vannes à Hg et de nos jauges McLeod se fait avec une seconde pompe à palette.

#### **II.2.1.2.6 Canalisations**

Toutes les canalisations de notre appareil sont en pyrex, leur diamètre intérieur est de 4 mm ce qui permet un écoulement de type moléculaire.

## **II.2. 2 MODE OPERATOIRE**

### **II.2.2.1. Dégazage des échantillons**

L'échantillon, placé dans la cellule d'absorption, est dégazé sous vide par chauffage. Le dégazage, préliminaire à toute mesure d'adsorption, a pour but d'éliminer les substances physisorbées à la surface du solide.

Nous avons pratiqué un dégazage à 800°C pendant 12 heures pour tous nos échantillons excepté la dolomie brute (dégazée à 200°C pendant 48 heures) et la dolomie partiellement ou totalement recarbonatée (dégazée à 400°C pendant 24 heures) afin d'en éviter une trop grande décomposition.

A la fin du dégazage, la pression résiduelle dans notre appareil était d'environ  $3 \cdot 10^{-5}$  torr.

### **II.2.2.2. Coefficient volumétrique**

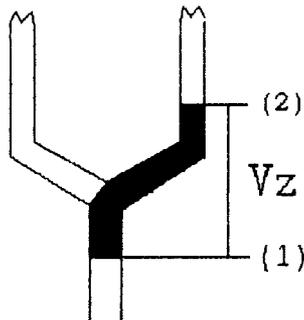
Soit  $V_G$ , un volume géométrique constant occupé par un gaz à la pression  $P$  et à la température  $T$  (en K). Conformément à la loi de Mariotte - Gay-Lussac, ce gaz occuperait, dans les conditions normales de température et de pression, le volume :

$$V_{TPN} = V_G \cdot \frac{P_{mm}}{760} \cdot \frac{273,2}{T}$$

Nous appelons coefficient volumétrique du volume géométrique  $V_G$  l'expression ci-dessus.

Nous appellerons par la suite cette expression  $\alpha$ ,  $\beta$  ou  $\gamma$  selon les cas (volume  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$  ou  $V_\gamma$ ).

Ultérieurement, les quantités de gaz adsorbé seront toujours exprimées en  $\text{cm}^3$  TPN et les pressions en mm de Hg.



Remarque:  $V_\alpha$  est le volume de la partie I de l'appareil quand les vannes A, B et C sont fermées.  $V_\beta$  représente le volume géométrique équivalent à I et II quand les vannes B et C sont fermées, A ouvert e, le niveau de Hg est à la hauteur (1).  $V_Z$  est le volume de Hg nécessaire à fermer la vanne A (Hg au niveau (2)), il vaut géométriquement  $1,5 \text{ cm}^3$ .

### II.2.2.3 Principe d'une manipulation - Calculs

Après dégazage, l'adsorbant est placé dans un thermostat à la température de l'azote liquide ( $77,3 \text{ K}$ ), il restera à cette température pendant toute la durée de la manipulation. Après avoir fermé les vannes A et B (voir figure II.5) on introduit dans la partie I de l'appareil, un certain volume  $v_1$  de gaz. Si  $\alpha$  est le coefficient volumétrique de la partie I,  $v_1 = \alpha P_1$  ( $P_1$  est la pression mesurée avec l'une des deux jauges McLeod).

On ouvre ensuite la vanne A pour mettre le gaz en contact avec l'adsorbant. Soit  $P'_1$  la pression qui règne dans les parties I et II quand l'équilibre est atteint et soit  $\beta$  le coefficient volumétrique de la partie II.

Le gaz se répartit dans le volume laissé à sa disposition et sur la surface du solide selon :

$$v_1 = (\alpha + \beta)P'_1 + V_{\text{ads}1} \rightarrow V_{\text{ads}1} = \alpha (P_1 - P'_1) - \beta P'_1$$

Avant de faire la 2<sup>o</sup> injection, nous refermons la vanne A, il reste alors en phase gazeuse un volume:  $(\alpha+\beta)P'_1 - \gamma P_1$

A la 2<sup>o</sup> injection, on introduit  $\alpha P_2$  de gaz. A l'équilibre, la pression dans le gaz devient  $P'_2$ .

On peut alors écrire :  $\alpha P_2 + \beta P'_1 - \gamma P'_1 = (\alpha+\beta)P'_2 + V_{ads2}$

Donc :  $V_{ads2} = \alpha (P_2 - P'_2) + \beta (P'_1 - P'_2) - \gamma P'_1$ , et la quantité totale adsorbée sera :

$$Y = V_{ads1} + V_{ads2} = \alpha [(P_1 - P'_1) + (P_2 - P'_2)] - \beta P'_2 - \gamma P'_1$$

A la n<sup>ième</sup> injection, on aura :

$$V_{adsn} = \alpha (P_n - P'_n) + \beta (P'_{n-1} - P'_n) - \gamma P'_{n-1}$$

Donc la quantité totale adsorbée à la n<sup>ième</sup> injection est :

$$Y = \alpha \sum_{i=0}^n (P_i - P'_i) - \beta (P'_{i-1} - P'_i) - \gamma \sum_{i=0}^{n-1} P'_i$$

#### **II.2.2.4. Etalonnage de l'appareil**

La connaissance des coefficients  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  implique la détermination des volumes géométriques correspondants  $V_\alpha$ ,  $V_\beta$  et  $V_\gamma$ .

-  $V_\alpha$  est le volume géométrique de la partie I de l'appareil quand les vannes A, B et C sont fermées.

-  $V_{\alpha} + V_{\beta}$  représentent le volume géométrique "équivalent" des parties I et II, les vannes B et C étant fermées, A ouverte, le piège à vapeur de Hg maintenu à la température de la carboglace et la cellule placée dans l'azote liquide.

-  $V_z$  déterminé géométriquement vaut  $1,5 \text{ cm}^3$

Nous disposons, pour effectuer ces mesures, du volume étalonné de la chambre de compression du manomètre (1) et qui vaut  $V = 156,03 \text{ cm}^3$ .

Les volumes  $V_{\alpha}$  et  $V_{\alpha} + V_{\beta}$  sont obtenus par détente successive dans la partie I puis dans la partie II d'une quantité de Kr de pression connue contenue dans la chambre de compression du manomètre (1).

Nous avons ainsi trouvé :

Pression dans le manomètre McLeod	Pression après détente dans $V_{\alpha}$	Pression après détente dans $V_{\alpha} + V_{\beta}$	$V_{\alpha} \text{ cm}^3$	$V_{\beta} \text{ cm}^3$
0,181 mm Hg	0,1146 mm Hg	0,0879 mm Hg	246,4	75
0,0592 mm Hg	0,0375 mm Hg	0,0291 mm Hg	246,4	71

Ces mesures ayant été faites à  $21^{\circ}\text{C}$ , nous en déduisons que:

$\alpha = 0,301$  et  $\beta = 0,0895$  (en prenant  $V_{\beta} = 73 \text{ cm}^3$ )

### **II.2.2.5. Précision des mesures**

Les erreurs expérimentales que nous avons faites sont faibles : nous avons pris la précaution d'effectuer nos mesures de pression avec :

- le niveau d'azote liquide constant dans le thermostat où baigne l'échantillon,
- un niveau stable dans le piège à carboglace.
- des hauteurs de Hg fixes pour l'ouverture et la fermeture de la vanne A

### **II.3 APPAREILS D'ETUDE DE LA DOLOMIE**

La dolomie étant un carbonate double de Ca et de Mg pouvant être utilisé comme catalyseur de la pyrolyse des goudrons (10), nous nous sommes attachés à étudier d'une part le système dolomie, dolomie décarbonatée, dolomie recarbonatée,  $\text{CO}_2$  et d'autre part son comportement au cours de cycles successifs de carbonatations-décarbonatations.

#### **II.3.1 APPAREIL D'ETUDE DU SYSTEME ( $\text{MgOCaO}$ , $\text{MgOCaCO}_3$ , $\text{CO}_2$ )** (cf.Fig. II.5)

La dolomie est placée dans un réacteur en silice, où elle est portée le plus rapidement possible à la température voulue (entre 500 et 900°C) sous un courant d'He pouvant contenir du  $\text{CO}_2$ .

En fonction de la température à laquelle est porté l'échantillon de dolomie et de la pression partielle en  $\text{CO}_2$  du gaz entrant dans le réacteur, il va perdre ou reprendre du  $\text{CO}_2$ . Ce phénomène est examiné en mesurant, au moyen d'un chromatographe en phase gazeuse, la teneur en  $\text{CO}_2$  du gaz sortant du réacteur.

Cet appareil nous a permis d'étudier en fonction de la température, l'équilibre que présentent les phases de la dolomie avec le  $\text{CO}_2$ .

### **II.3.1.1 Description**

#### **II.3.1.1.1 Mélangeur-régulateur de débit de gaz (cf.I Fig. II.5)**

Il se compose de deux voies parallèles comprenant chacune deux vannes en série : une vanne de type Brooks qui régule avec précision et rapidité le débit de gaz et une vanne de type tout ou rien.

Ces deux voies débouchent dans un T où les deux flux gazeux se rejoignent et se mélangent.

A sa sortie, nous disposons d'un gaz dont le débit total et la composition sont stables et connus.

Son alimentation se fait au moyen de deux bouteilles de gaz comprimé :

- une bouteille d'He industriel (de qualité N45) fournie par la Société l'Air Liquide,
- une bouteille de CO<sub>2</sub> industriel fournie par la Société la Carboxyque Française, de pureté 99,5%.

#### **II.3.1.1.2 Réacteur en silice (cf.II Fig. II.5)**

Notre choix s'est porté sur un réacteur tubulaire en silice dont les dimensions sont les suivantes: hauteur 18 cm, diamètre extérieur 2,2 cm. Il est muni :

- en son centre, d'un puits thermométrique qui permet de mesurer la température au sein de la couche de matériau étudié,
- à sa base, d'un fritté qui supporte le lit de dolomie que l'on utilise,
- à sa partie inférieure, d'un tube en silice de 0,6 m de diamètre qui assure le transport des gaz à la sortie du réacteur.

La température du réacteur est maintenue constante grâce à un four assujetti à un régulateur thermique. Ce four permet d'atteindre une température de 900°C en 30' environ.

### **II.3.1.1.3 Analyse des gaz (cf.III Fig.II.5)**

Les gaz sortants du réacteur sont purifiés au moyen des pièges décrits au paragraphe II.1.1.1.5 puis sont analysés au moyen du chromatographe en phase gazeuse décrit au paragraphe II.1.2.1.6.

## **II.3.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT**

### **II.3.2.1 Etude de la décarbonatation de la dolomie**

Nous remplissons notre réacteur avec 2 g environ de dolomie brute avant de la purger avec de l'He:

Lorsque la purge est terminée, le débit d'He est fixé à environ 100 cc/mn.

Le four est alors mis à chauffer et nous examinons la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz qui sort du réacteur en fonction des différentes températures de décarbonatation choisies. Cet appareil permet aussi d'examiner l'influence du débit d'He sur la teneur en CO<sub>2</sub> du gaz qui sort du réacteur.

### **II.3.2.2. Etude de la carbonatation de la dolomie**

Un échantillon de dolomie décarbonatée est soumis à un courant gazeux contenant environ 30% de CO<sub>2</sub> dans l'He.

Nous avons suivi, en fonction de la température de carbonatation, quelle était la teneur en CO<sub>2</sub> dans le gaz sortant du réacteur.

### **II.3.2. APPAREIL D'ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA DOLOMIE AU COURS DE CYCLES SUCCESSIFS DE CARBONATATION - DECARBONATATION** (cf.Fig.II.6)

Au moyen d'une microbalance, nous avons mesuré, pour une température donnée, la quantité de  $\text{CO}_2$  prise ou perdue par un échantillon de dolomie au cours de cycles successifs de carbonatation-décarbonatation (ccd). Ces variations de masse ont été suivies au moyen d'une balance Sartorius 4102.

#### **II.3.2.1 Description**

Elle est constituée de deux parties :

-le corps de la balance est un bloc métallique qui protège le fléau et les systèmes électriques de mesure. A chacune de ses extrémités le fléau supporte deux fils de W qui soutiennent chacune une nacelle en  $\text{SiO}_2$  destinées l'une à recevoir l'échantillon , l'autre la tare.

Ces deux nacelles sont protégées par des tubes en pyrex fermés à leur base et fixés par un rodage au bloc métallique.

-l'appareil de mesure est un boîtier contenant un système électronique permettant de transformer de façon continue les signaux électriques issus du corps de la balance en mesure des variations de masse que subit l'échantillon.

Cette balance permet à sa sensibilité maximale de mesurer les variations de masse de  $1\mu\text{g}$  sur des échantillons de 2 g.

Pour effectuer nos expériences , nous avons procédé aux modifications suivantes : le tube de pyrex protégeant l'échantillon a été remplacé par un tube en silice de 40 mm de diamètre terminé à sa base par un tube de diamètre 8 mm permettant un balayage de l'échantillon par un gaz. Ce tube a été chauffé par un enroulement de thermocoax régulé permettant d'élever la température de l'échantillon à  $900^\circ\text{C}$  au maximum.

Un thermocouple placé sous la nacelle porte-échantillon sans la toucher permet de mesurer la température de réaction.

### **II.3.2 PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT**

Nous plaçons 0,4 g de dolomie brute dans notre nacelle porte-échantillons que nous portons, le plus rapidement possible, à la température de réaction choisie.

La nacelle étant balayée constamment par un flux d'He ( $\approx 80$  cc/mn), nous pouvons examiner la perte de poids de notre échantillon au cours du temps, ainsi que la perte totale de poids lorsque la réaction de décarbonatation est terminée.

Sans le refroidir, nous balayons ensuite notre échantillon avec un débit de 80 cc/mn de  $\text{CO}_2$  pur. Celui-ci va se recarbonater et nous examinons l'augmentation de son poids en fonction du temps. Nous pouvons déduire alors la quantité totale de  $\text{CO}_2$  que cet échantillon a repris.

remarque: En réalité, l'échantillon continue à prendre du poids, mais à une vitesse très faible, l'expérience est arrêtée quand l'augmentation du poids n'excède pas  $2 \cdot 10^{-4}$  g par gramme d'échantillon initial en 15 mn. Lors des décarbonatations, la balance revient toujours à la même graduation.

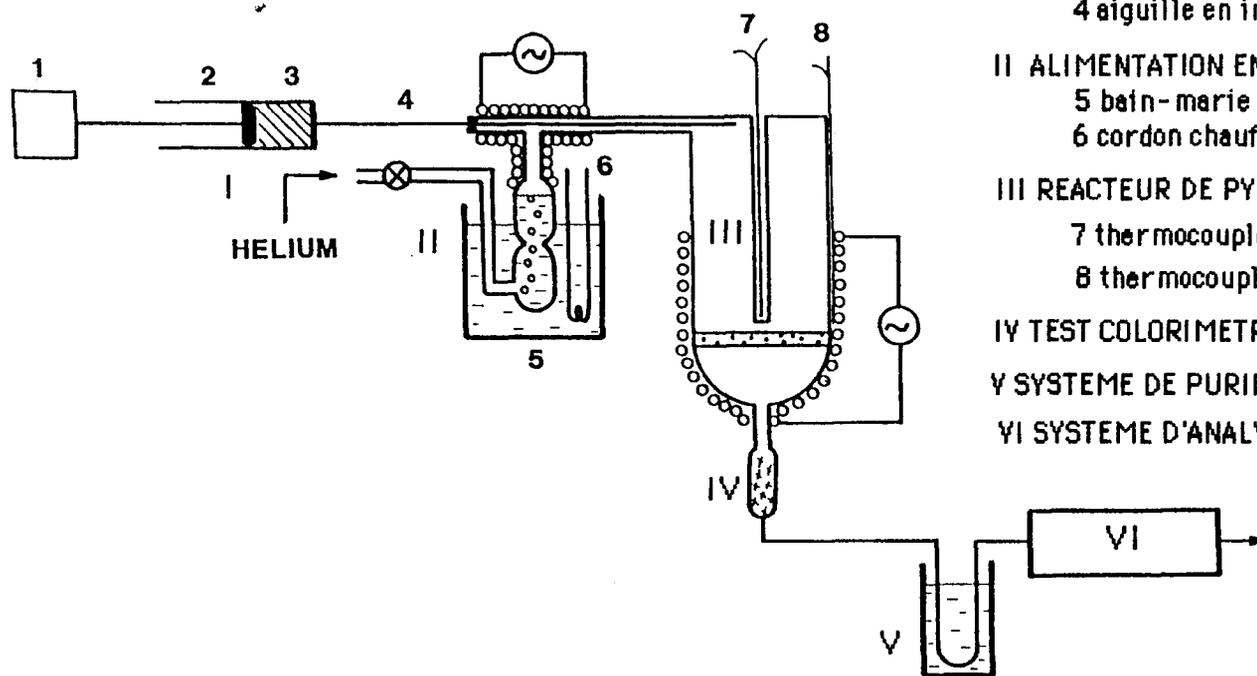
Sans baisser la température de notre échantillon, nous recommençons ce type de cycle.

Outre la détermination de la perte (ou du gain) de poids en fonction du temps, nous avons déterminé le taux de recarbonatation de la dolomie ( $\tau_R$ ) au cours de cycles successifs de carbonatation-décarbonatation.

$\tau_R$  est défini par :  $\tau_R = 100 \cdot (m \text{ CO}_2 \text{ n}) / (m \text{ CO}_2 \text{ i})$

où  $m \text{ CO}_2 \text{ n}$  est la masse de  $\text{CO}_2$  reprise au cours du cycle  $n$ ,  $m \text{ CO}_2 \text{ i}$  est la masse de  $\text{CO}_2$  que peut reprendre théoriquement la dolomie soit la masse de  $\text{CO}_2$  qui est contenue dans le  $\text{CaCO}_3$  qui la compose.

Nous avons également utilisé un autre mode opératoire consistant à balayer l'échantillon avec un gaz à débit et teneur en  $\text{CO}_2$  fixes mais en carbonatant à la température de  $720^\circ\text{C}$  et en décarbonatant à la température de  $820^\circ\text{C}$ .



### I SYSTEME D'INJECTION DES GOUDRONS

- 1 appareil faisant avancer le piston de la seringue à vitesse constante
- 2 corps de la seringue
- 3 goudrons
- 4 aiguille en inox

### II ALIMENTATION EN GAZ

- 5 bain-marie
- 6 cordon chauffant

### III REACTEUR DE PYROLYSE DES GOUDRONS

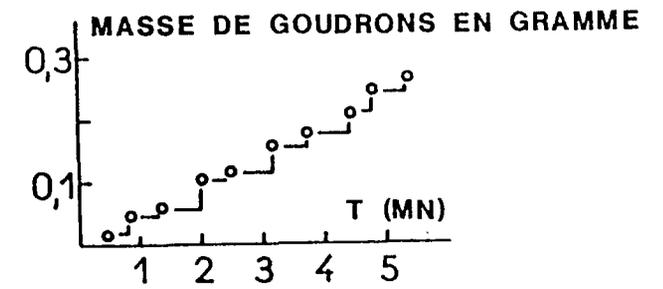
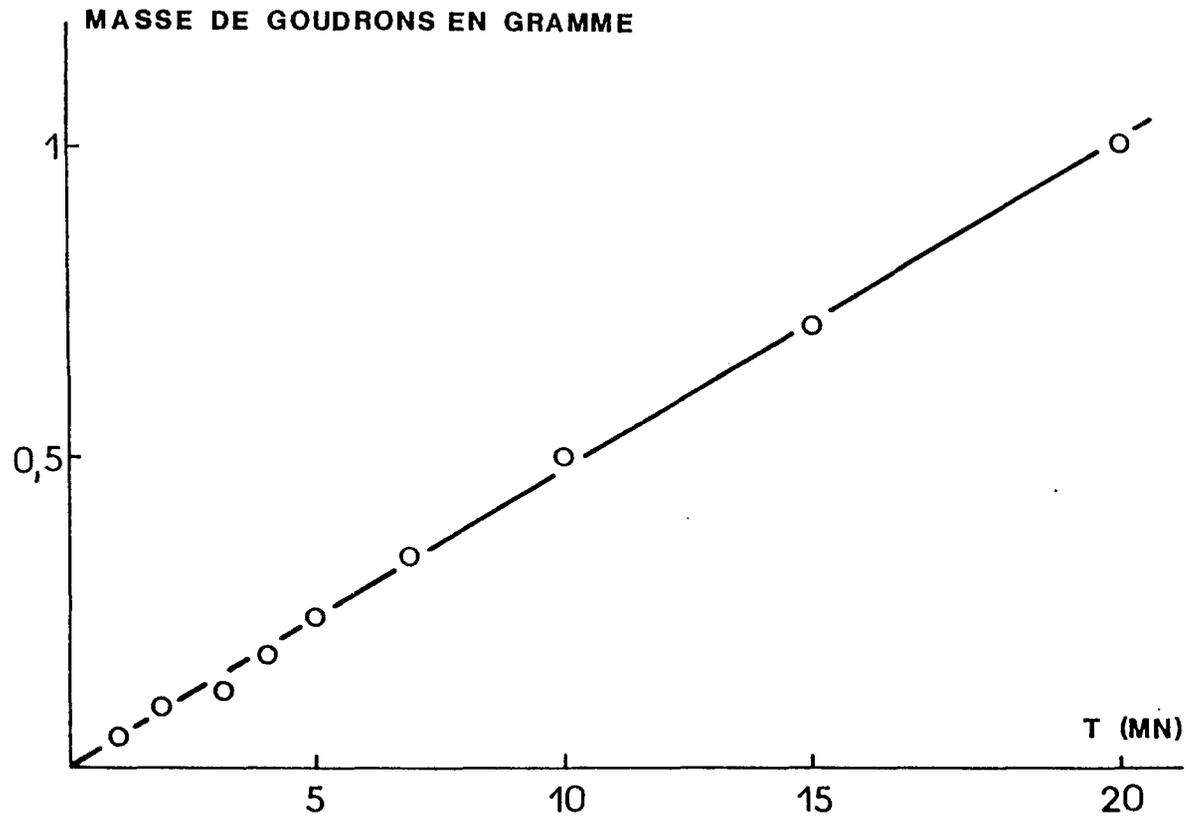
- 7 thermocouple de lecture de la température de réaction
- 8 thermocouple de régulation de la température du four

### IV TEST COLORIMETRIQUE

### V SYSTEME DE PURIFICATION DES GAZ

### VI SYSTEME D'ANALYSE DES GAZ

FIGURE II.1: Schéma de l'appareil de pyrolyse des goudrons isolés



courbe de débit instantané de goudrons

FIGURE II.2: Courbe de contrôle de la stabilité du débit de goudrons à la sortie de l'aiguille

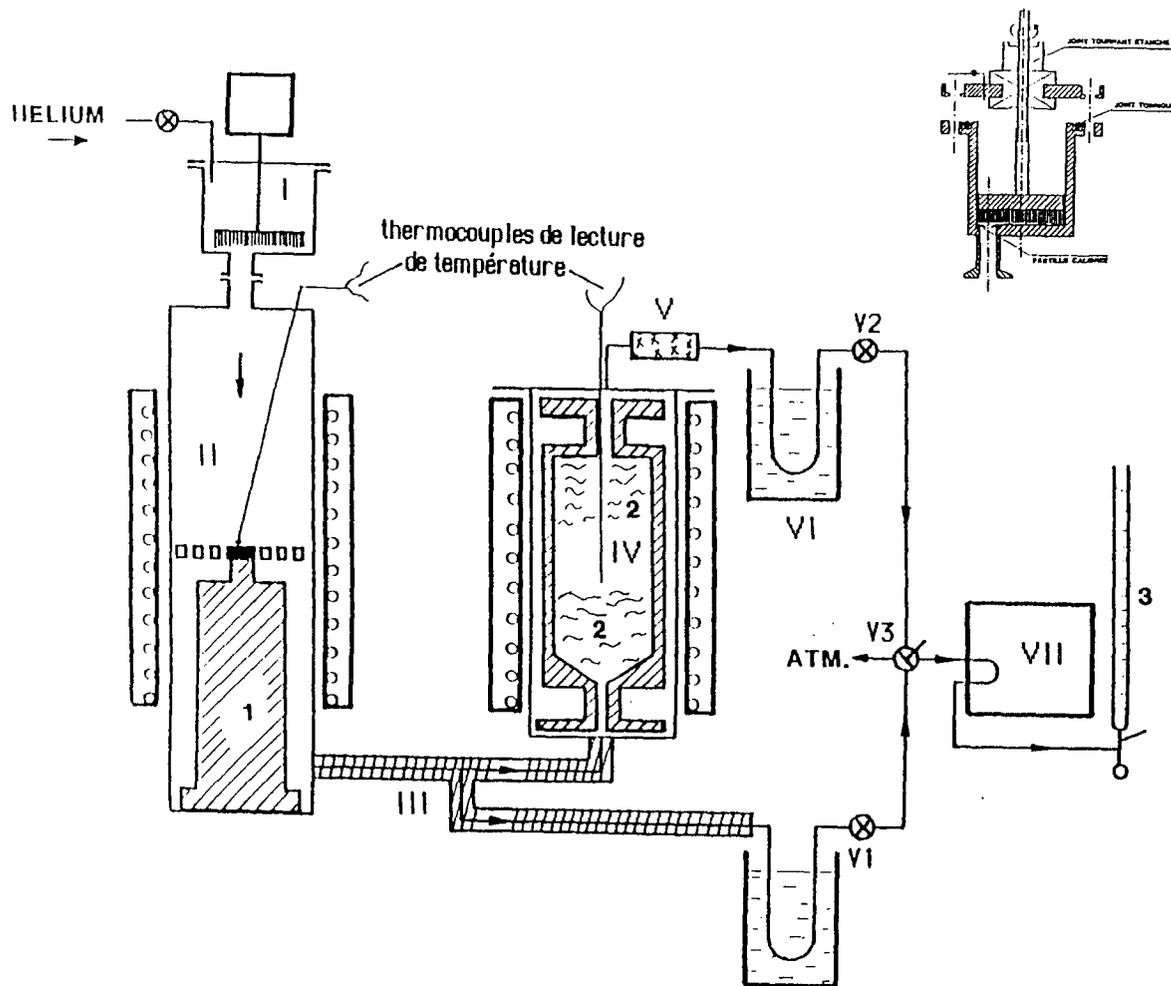
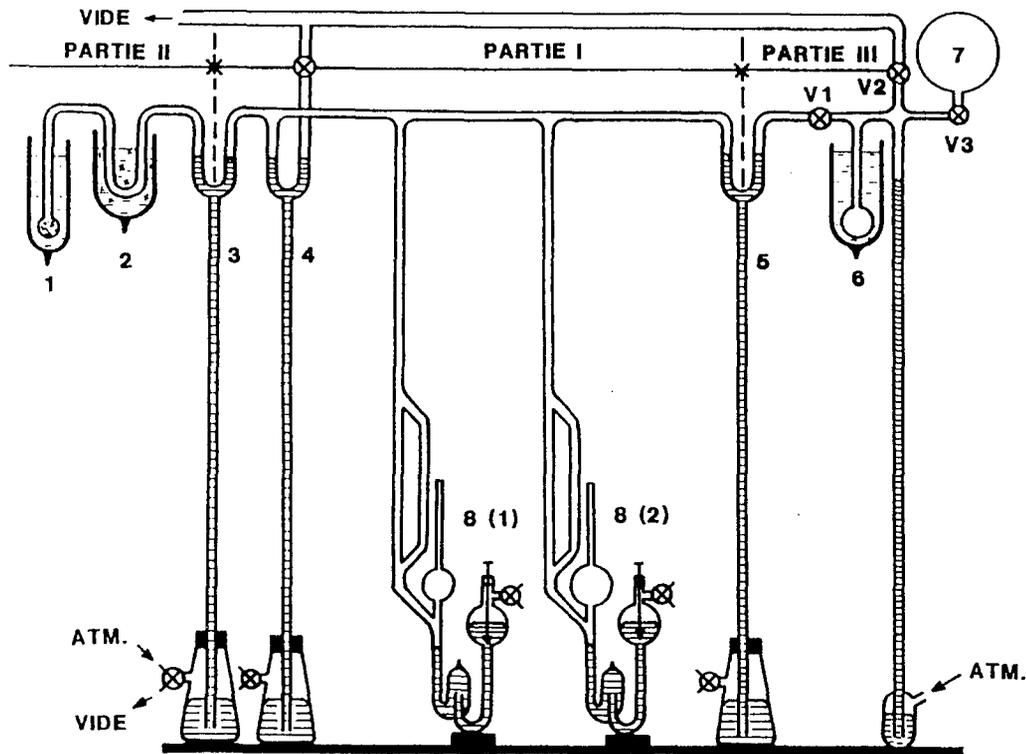


FIGURE II.3 a: détail de la boîte d'alimentation

- I BOITE D'ALIMENTATION
- II REACTEUR DE PYROLYSE DES ECORCES  
1 pièce limitant le volume mort
- III TUBE DE JONCTION
- IV REACTEUR DE PYROLYSE DES GOUDRONS  
2 tampons de laine de quartz
- V TEST COLORIMETRIQUE
- VI SYSTEME DE PURIFICATION DES GAZ
- VII SYSTEME D'ANALYSE DES GAZ  
V1, V2, V3 vannes de régulation des débits gazeux  
3 débit-mètre à bulle

FIGURE II.3: Schéma de l'appareil de pyrolyse des goudrons au sein du gaz de pyrolyse des écorces



- 1 cellule d'adsorption immergée dans l'azote liquide
- 2 piège à vapeur de Hg immergé dans un bain d'acétone + carboglace
- 3, 4, 5 vannes à Hg
- 6 réserve de Kr solide immergé dans de l'azote liquide
- 7 réserve de Kr gazeux
- 8 manomètre de type Mac-Leod
- (1) mesure des pressions de  $10^{-6}$  à  $0,35$  mm Hg
- (2) mesure des pressions de  $10^{-4}$  à  $20$  mm Hg
- V1, V2, V3, V4 vannes à graisse

FIGURE II.4: schéma de l'appareil de mesure des surfaces (BET)

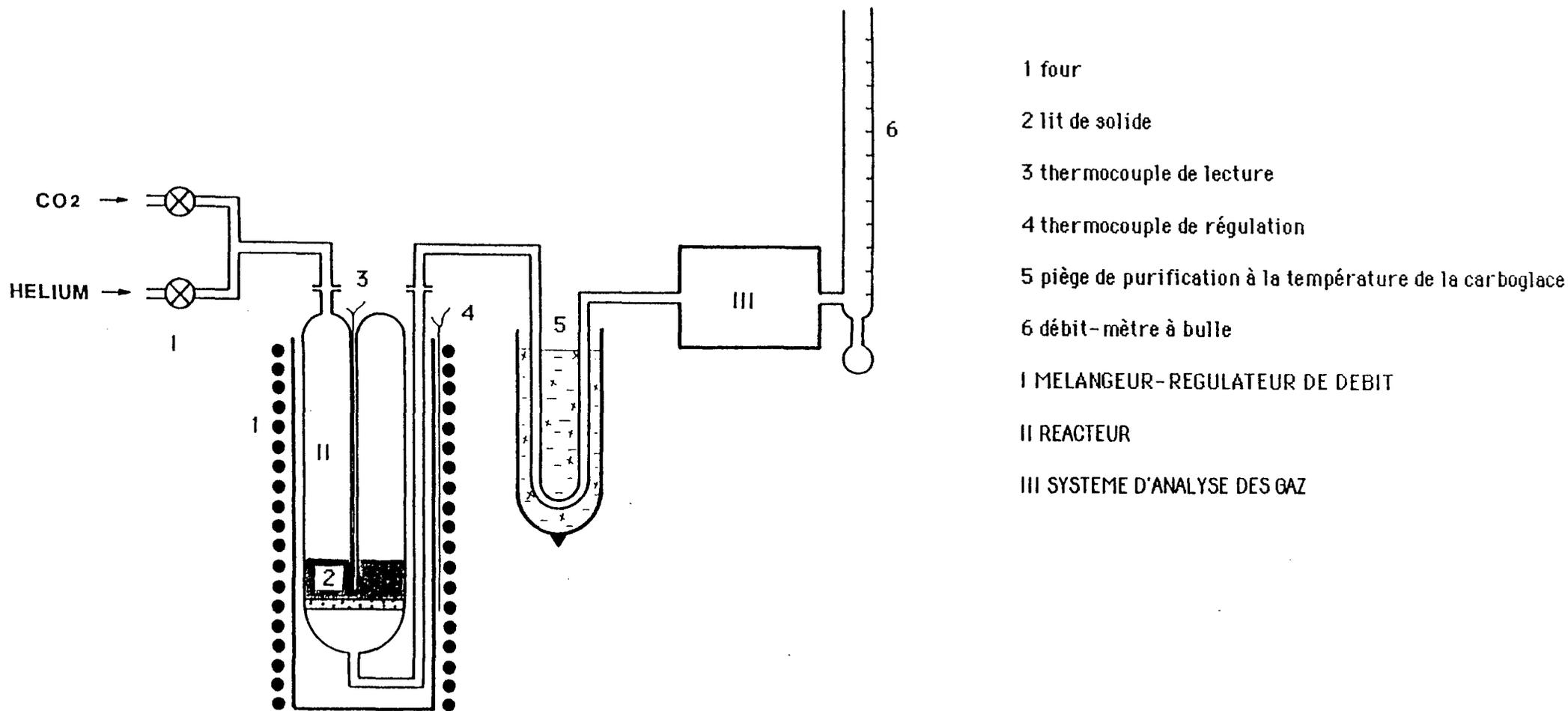


FIGURE II.5: Schéma de l'appareil d'étude du système (dolomie décarbonatée, dolomie recarbonatée, CO<sub>2</sub>)

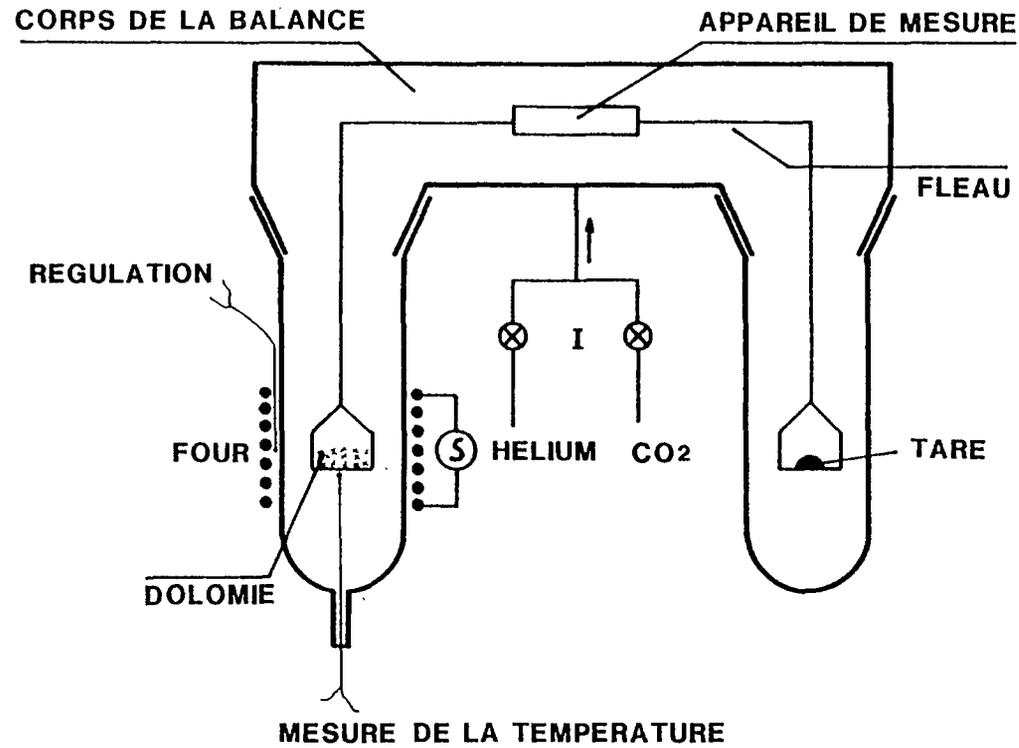


FIGURE II.6: Schéma de l'appareil d'étude du comportement de la dolomie au cours de cycles successifs de carbonatation - décarbonatation

## CHAPITRE III

### APPROCHE CINETIQUE

### III.1 INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons exposé le mode de détermination du temps nécessaire à la pyrolyse totale des goudrons ( $T_g$ ). Cette grandeur n'est pas habituellement utilisée en cinétique chimique pour déterminer les paramètres cinétiques d'une réaction (énergie d'activation, ordre de réaction et constante de vitesse).

Classiquement, ces paramètres sont définis à partir de la détermination directe de la vitesse initiale d'une réaction ou à des taux d'avancement les plus petits possibles. Cette procédure n'est valable que pour des systèmes ne comportant qu'une réaction chimique, telle la pyrolyse d'un hydrocarbure.

Les goudrons étant constitués d'un grand nombre de molécules différentes (plusieurs centaines), chaque molécule réagira individuellement selon des réactions de décomposition propre : la détermination de la vitesse initiale de pyrolyse des goudrons est donc impossible.

Pour déterminer les paramètres cinétiques de la pyrolyse des goudrons, nous avons choisi d'évaluer le temps nécessaire à leur pyrolyse totale.

Ce choix se justifie pour deux raisons :

- Quelque soit la molécule envisagée, la réaction de pyrolyse est une réaction irréversible dans la mesure où elle n'aboutit jamais à la reconstitution de la molécule initiale.

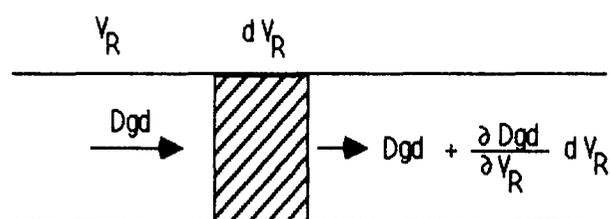
- Certains résultats bibliographiques(19, 20) ainsi que la cohérence de nos résultats conduisent à penser que les réactions de pyrolyse des goudrons se comportent globalement comme une réaction du 1<sup>er</sup> ordre, qui peut être schématisée par :



### III.2 CALCUL DE LA CONSTANTE DE VITESSE

Pour une réaction du 1<sup>er</sup> ordre, la constante de vitesse est indépendante de la concentration initiale (de goudrons dans notre cas) et la connaissance de  $T_S$  et du taux d'avancement de la réaction permettent de calculer  $k$ .

Si nous assimilons notre réacteur à un réacteur piston en écoulement permanent : le débit de goudron n'est fonction que de la variable d'espace  $V_R$  (volume du réacteur accessible au gaz cf (39) ).



Le bilan de matière dans ce réacteur s'écrit :

$$\begin{array}{ccccc}
 Dgd & = & Dgd + \frac{\partial Dgd}{\partial V_R} dV_R & + & r dV_R \\
 \text{flux entrant} & & \text{flux sortant} & & \text{flux pyrolysé}
 \end{array}$$

$$\text{soit : } d(Dgd) + r dV_R = 0$$

Si on définit :

$$\tau = \left( \frac{Dgd_0 - Dgd}{Dgd_0} \right)$$

il représente le degré d'avancement de la réaction à la sortie du volume  $V_r$ .

Le débit de goudrons à cet endroit s'écrit :  $D_{gd} = D_{gd_0} (1 - \tau)$  donc  $1 - \tau = D_{gd} / D_{gd_0}$

d'où  $d(D_{gd}) = - D_{gd_0} d\tau$

Alors  $d(D_{gd}) + r dV_R = 0$  s'écrit :  $- D_{gd_0} d\tau + r dV_R = 0$ .

$$\text{d'où il vient : } \frac{d\tau}{dV_R} = \frac{r}{D_{gd_0}}$$

La vitesse de la réaction rapportée à l'unité de volume du réacteur accessible au gaz est :

$r = k_v C_{gd}$  où  $C_{gd} = D_{gd} / DTG_0$ , cette relation n'est valable tout le long du réacteur que si nous supposons que le débit reste constant tout le long du réacteur (peu de gaz produits par la pyrolyse des goudrons et pas de variation des autres débits gazeux (Cf II.1.2.2.1.1.1.1 a)), d'où l'équation :

$$\frac{d\tau}{dV_R} = k_v (1 - \tau) \frac{1}{DTG_0}$$

Par intégration nous aurons :

$$\int_0^\tau \frac{d\tau}{1 - \tau} = \int_0^{V_R} \frac{k_v dV_R}{DTG_0} \quad \text{d'où } \text{Log}(1 - \tau) = - \frac{k_v V_R}{DTG_0}$$

soit finalement :

$$\tau = 1 - \exp - \frac{k_v V_R}{DTG_0} = 1 - \exp(k_v t) \quad \text{puisque } \frac{V_R}{DTG_0} \text{ définit le temps de séjour des gaz}$$

dans un réacteur de volume  $V_R$ .

Mais nous voyons que pour un degré d'avancement de la réaction  $\tau$  fixé et à une température de réaction donnée fixant  $k_V$ ,  $t$  est constant quelque soit le volume du réacteur. Dans ces conditions,  $t$  est une grandeur intensive qui ne dépend que de la nature du solide contenu dans le réacteur.

Dans notre cas particulier, au moment où nous considérons la pyrolyse des goudrons comme "totale", le débit de gaz dans le réacteur est égal à ce que nous appelons DI (débit limite),  $t$  devient alors  $T_3$  soit :  $\tau = (1 - \exp - k_V T_3)$

La connaissance de  $T_3$  (Cf .II.1.1.2.2.3 ) et de  $\tau$  nous permet d'accéder à  $k_V$  d'après :

$$k_V = - \frac{\text{Log} (1 - \tau)}{T_3}$$

Remarque : l'utilisation d'un solide défini dans des conditions données permet de relier entre elles  $k_V$ ,  $k_W$  et  $k_S$  qui sont respectivement les constantes de vitesse par unité de volume de réacteur accessible aux gaz, de masse de catalyseur, de surface de catalyseur.

On peut écrire en effet  $k_V = m_C k_W = S_T k_S$  où  $m_C$  est la masse de catalyseur associée à l'unité de volume de réacteur accessible au gaz et  $S_T$  sa surface, soit  $S_T = S_S m_C$  ( $S_S$  = surface spécifique du solide). Dans un réacteur donné (lit fixe, lit fluidisé, etc.), on peut définir la densité apparente du catalyseur par  $D_a = m_C / V_a$  ( $V_a$  = volume apparent du réacteur) .Quant à la densité cristallographique d'un matériau elle est définie par :  $D_c = m_C / V_c$  ( $V_c$  = volume de matière du matériau).

Dans ce réacteur, nous avons  $V_a = V_R + V_c$  d'où  $V_R = V_a - V_c = m_C [ 1/Da - 1/Dc]$  soit :  $m_C = Da Dc / (Dc - Da)$  est la masse de catalyseur associée à  $1m^3$  de volume de réacteur accessible aux gaz.

Alors on a immédiatement :  $k_V = Da Dc / (Dc - Da) k_W$ , cette formule permet de calculer  $k_W$  et  $k_S$  suivant:

$$- k_W = k_V (Dc - Da) / Da Dc$$

$$- k_S = (1 / S_S) ((Dc - Da) / Da Dc) k_V.$$

### III.3 EVALUATION DE $\tau$

Notre mode opératoire nous permet de maintenir constant le degré d'avancement de la réaction.

En effet, la concentration initiale en goudron est obtenue par la pyrolyse d'un débit constant d'écorces dans le RPE dont les paramètres de fonctionnement sont maintenus constants (débit d'He et température) : elle sera donc constante tout au long de nos expériences.

La concentration en goudrons à la sortie du RPG, sera également constante en raison du mode de détection des goudrons choisi. Le débit limite,  $D_s$  (débit des gaz permanents mesuré à la sortie du RPG) qui nous permet d'accéder à  $T_s$  ( Cf II.1.2.2.1.1.1) est déterminé de la manière suivante :

On mesure  $D_{s1}$  au moment où la cellule test commence à se colorer très légèrement, on diminue ensuite lentement ce débit pour déterminer  $D_{s2}$  lorsque la cellule test ne se colore plus.

Le  $D_s$  que nous recherchons est donné par  $D_s = (D_{s1} + D_{s2})/2$ .

Des expériences menées par Espanäs (1) dans des conditions voisines des nôtres, nous ont permis de mesurer le degré d'avancement réel atteint par la pyrolyse des goudrons quand nous avons considéré que cette réaction était totale.

Cet auteur a étudié la conversion de goudrons en gaz ( Cf figure III.1) dans un réacteur à lit fixe de dolomie décarbonatée .

Il introduit une concentration constante de goudrons dans son réacteur et mesure la concentration qui en sort, ce qui permet de définir le degré d'avancement de la réaction.

Par l'utilisation de moyens d'analyse précis, il détermine qu'à la sortie du réacteur, pour des taux d'avancement élevés, les goudrons sont essentiellement constitués, d'une part de naphthalène en quantité importante et d'autre part, d'une faible quantité de produits organiques : biphenyl, phénanthrène, pyrène et anthracène, qui disparaissent totalement à partir d'un certain degré d'avancement.

Parmi ces molécules, l'anthracène absorbe à 376 nm, le pyrène à 335 nm et le biphenyl à 247 nm et sont donc susceptibles d'avoir une légère coloration jaunâtre (queue de bande d'absorption) qui pourrait être accentuée par des réactions de transfert d'énergie (particulièrement pour le biphenyl). Par contre, le naphthalène qui a son maximum d'absorption 311 nm est connu pour être incolore.

Dans notre cas, le  $\tau$  atteint pour la valeur du DGM retenue, correspondra sur la courbe de Espanàs au point où les goudrons ne sont plus constitués que de naphthalène, c'est à dire au moment où la coloration jaune disparaît. A ce point  $\tau = 1 - (500/18900) = 0,975$ .

### **III.4 DETERMINATION DES ENERGIES D'ACTIVATION ET DES FACTEURS DE FREQUENCE**

Si nous appelons  $E_c$  l'énergie d'activation de la réaction pour un catalyseur donné, la loi d'Arrhénius, nous dit que  $k_v = A_v \exp(-E_c/RT)$ . Comme  $k_v = -\text{Log}(1 - 0,975) / T_s$ , nous aurons :  $T_s = -(\text{Log}(0,025)/A_v) \exp(E_c/RT)$  équation III.1.

Avec l'appareil II nous déterminons expérimentalement la variation de  $T_s$  en fonction de la température pour un solide donné, ce qui nous permet de tracer la courbe  $T_s = f(T)$ .

Si nous supposons que l'équation de la courbe obtenue est de la forme III.1, nous pouvons alors calculer  $A_v$  et  $E_c$  en recherchant la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $\text{Log}T_s = f(T^{-1})$ . Ces valeurs sont déterminées par l'intermédiaire d'un programme informatique en calculant l'équation de régression linéaire passant par nos points expérimentaux.

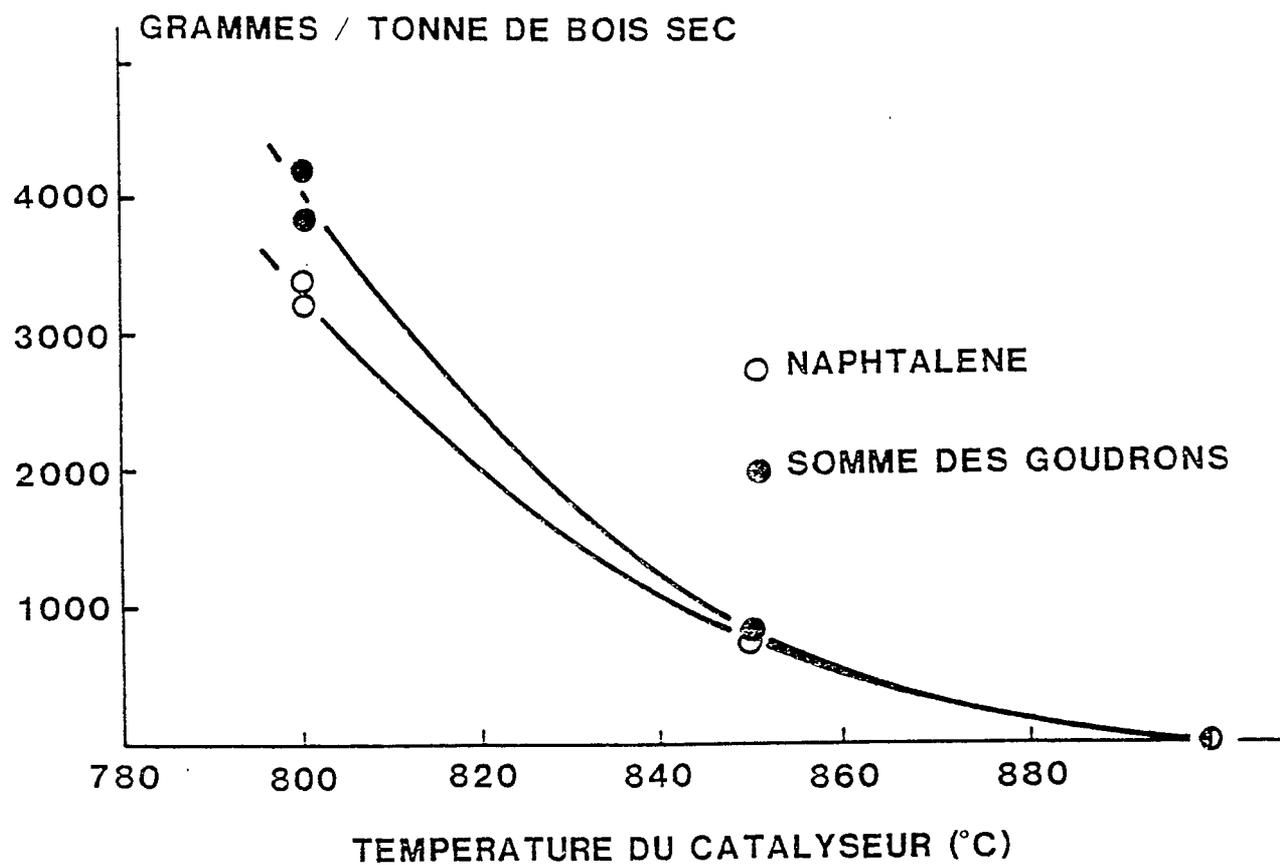


FIGURE III.1: conversion des goudrons au contact de dolomie décarbonatée en fonction de la température du réacteur (avant la conversion la teneur en goudron est de 18900g / tonne de bois sec)

## **CHAPITRE IV**

### **RESULTATS EXPERIMENTAUX**

## **IV.I DESCRIPTION DES CATALYSEURS UTILISES**

Dans ce travail nous avons utilisé les catalyseurs suivant :

### **IV.I.1. LA DOLOMIE**

C'est un minéral naturel qui est constitué de dolomite (formule chimique :  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) comportant d'autres carbonates basiques tels que la calcite ou la magnésite en quantité plus ou moins grande.

La dolomie dont nous disposons a la composition massique suivante : CaO : 33,27%, MgO : 15,45%,  $\text{CO}_2$  : 46,13% et  $\text{SiO}_2$  : 0,81%. Elle est donc constituée de 77% de dolomite mêlée à des veines de calcite (23% de la masse totale).

La formule molaire que l'on peut déduire de l'analyse massique en considérant les composants de la dolomie comme des carbonates individualisés est la suivante:  $\text{CaCO}_3$  60,2%,  $\text{MgCO}_3$  39%.

Elle contient très peu d'impuretés autres que la silice, la plus importante étant du Fe à une teneur inférieure à 0,1%.

Elle se présente sous la forme de grains de couleur blanche dont l'analyse granulométrique est la suivante :

Taille des grains	% massique	Taille des grains	% massique
$G \geq 0,25$	3,1	$0,12 \geq G \leq 0,08$	34,4
$0,25 \geq G \geq 0,20$	7,3	$0,08 \geq G \geq 0,05$	24,1
$0,20 \geq G \geq 0,16$	13,5	$G \leq 0,05$	9
$0,16 \geq G \geq 0,12$	8,6		

tableau IV.1.1 : analyse granulométrique de la dolomie.

Au cours de l'utilisation que nous en faisons, la dolomie va subir de grandes modifications. Par chauffage, elle va perdre du  $\text{CO}_2$  pour donner ce que nous appellerons de la dolomie décarbonatée (en réalité un mélange de chaux  $\text{CaO}$  et de magnésie  $\text{MgO}$ ). Si par la suite la dolomie décarbonatée se trouve en présence d'une pression partielle de  $\text{CO}_2$  suffisante, elle se recarbonate pour donner de la "dolomie recarbonatée", soit un mélange de magnésie et de calcite. Ces changements chimiques n'affectent pas la répartition granulométrique de notre dolomie mais sa surface spécifique et sa densité cristallographique sont modifiées:

COMPOSE	Surface spécifique m <sup>2</sup> /g de CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Densité cristallo dc
Dolomie brute MgCa (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	2,86
Dolomie recarbonatée MgO CaCO <sub>3</sub>	4,1	3,2
Dolomie décarbonatée MgO CaO	22	3,5

TABLEAU IV.1.2: surfaces spécifiques mesurées et densités cristallographiques (calculées à partir de celles du MgO, CaO et CaCO<sub>3</sub> données en ref (42)) pour la dolomie brute, recarbonatée et décarbonatée.

#### **IV.1.2. LES SUPPORTS POTENTIELS DE CATALYSEURS**

Nous avons mesuré l'action de deux types de silice sur la pyrolyse des goudrons, d'une part un sable constitué de particules de quartz  $\alpha$  et d'autre part une silice précipitée à grande surface spécifique.

##### **IV.1.2.1 Les silices**

#### **IV.1.2.1.1 Le sable**

Il provient de Fontainebleau. Il est déjà utilisé comme caloporteur dans l'unité pilote de pyrolyse d'écorce de pin développée par TNEE; chimiquement il est composé de quartz  $\alpha$  ( $\text{SiO}_2$  pure) et se présente sous la forme de grains dont la granulométrie est comprise entre 0,10 et 0,32 mm.

La surface spécifique de ce sable étant très petite, sa détermination précise au moyen de notre appareil BET n'a pas été possible. Nous en avons donc déterminé une valeur approchée par des méthodes géométriques :  $S_g = 0,72 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sa densité cristallographique est de 2,65 (42).

#### **IV.1.1.1.2 La silice précipitée à grande surface spécifique**

Cette silice, obtenue par précipitation d'un gel de silice, nous a été fournie par la société Rhône-Poulenc qui la vend sous l'appellation ZEOSIL 125.

Elle se présente sous la forme d'une poudre blanche très fluide constituée de fines microperles de diamètre 0,1 à 0,3  $\mu\text{m}$  qui ont une surface spécifique de  $125 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sa composition chimique, donnée par le fournisseur est  $\text{SiO}_2$  97,2% ;  $\text{H}_2\text{O}$  2,8%.

Nous lui avons attribué une densité cristallographique de 2,65 (celle du quartz  $\alpha$ ).

#### IV.1.2.2 Les supports de catalyseurs à base d'alumines

Ces supports de catalyseur sont fabriqués par la société Rhône-Poulenc qui les vend sous l'appellation SAS 350 et SCS 100. Ils sont constitués d'alumine très pure (l'impureté majoritaire est du  $\text{Na}_2\text{O}$  à la teneur maximale de 0,35%).

Initialement ils se présentaient sous la forme de billes de 2 à 4 mm de diamètre que nous avons broyées pour ramener leur granulométrie à 0,16 - 0,20 mm qui correspond mieux aux caractéristiques de notre appareil.

La surface spécifique initiale de nos billes étant très grande, nous avons constaté que le broyage n'a pas significativement affecté sa valeur. Le tableau suivant résume les surfaces spécifiques et les densités des nos deux alumines.

NOM	Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	Densité cristallo. (alumine pure)	diamètre poreux moyen ( $\text{Å}$ )
SCS	100	3,98	100
SAS	320	3,98	50

TABLEAU IV.1.3: surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), densité cristallographique et diamètre poreux moyen ( $\text{Å}$ ) des supports de catalyseurs à base d'alumine.

### **IV.1.3 LES CHARBONS DE BOIS**

Nous avons utilisé pour notre étude deux types de charbon de bois:

a) du charbon de bois provenant de la pyrolyse d'écorces à 720°C dans notre appareil. Sa granulométrie est identique à celle de nos écorces, soit  $0,08 \text{ mm} \leq G \leq 0,125 \text{ mm}$ .

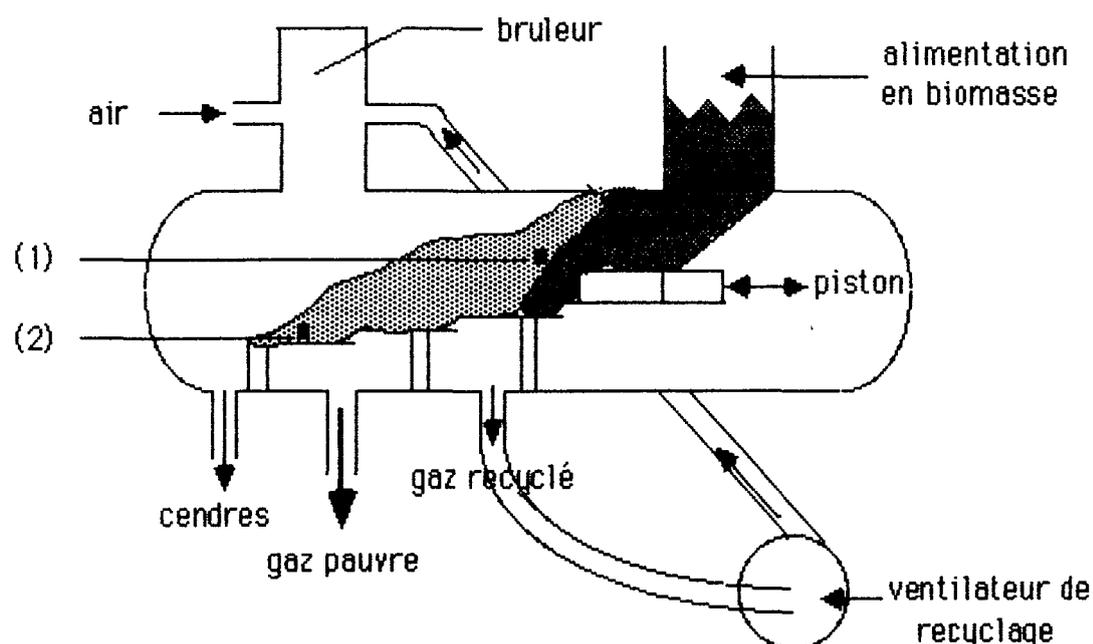
Initialement, sa surface spécifique est de  $60 \text{ m}^2/\text{g}$ , mais celle-ci peut évoluer s'il est chauffé à haute température dans un gaz contenant  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{CO}_2$ .

La valeur de sa densité cristallographique est celle du graphite soit  $d_c=2,8$  (42).

Ce charbon n'ayant subi aucun traitement après sa formation, il contient tous les minéraux qui étaient initialement présents dans les écorces mères.

b) du charbon de bois de hêtre issu du CEMAGREF: il s'agit d'un charbon de bois obtenu dans l'appareil développé par le CEMAGREF (cf. schéma IV.1.4.a), il se présente sous la forme de plaquettes que nous avons broyées pour en extraire les particules de granulométrie comprise entre  $0,08$  et  $0,125 \text{ mm}$ . Sa surface spécifique mesurée avec notre appareil est de  $700 \text{ m}^2/\text{g}$ .

REMARQUE: les différences de surfaces spécifiques de ces deux charbons proviennent des différents taux de gazéification qu'ils ont subi au cours de leur formation.



(1) zone de prélèvement de l'échantillon CEMAGREF 1

(2) zone de prélèvement de l'échantillon CEMAGREF 2

■ zone de séchage/pyrolyse de la biomasse

▨ zone de gazéification du charbon végétal

schéma IV.1.4 a: appareil du CEMAGREF.

#### **IV.1.4 LES MINÉRAUX NATURELS**

Nous définissons sous ce terme des composés minéraux que nous avons utilisés à l'état brut. Parmi ces corps, la bentonite a été utilisée comme catalyseur dans l'industrie du craquage pétrochimique (41) (éventuellement après traitement) ou comme support de catalyseurs.

#### IV.1.4.1 Le mica

Il s'agit d'une poudre blanche qui nous a été fournie par le "Comptoir des Minéraux et matières premières".

Son analyse granulométrique est donnée par le fournisseur :

granulométrie ( m)	% massique	granulométrie ( m)	% massique
$G \geq 20$	3,2	$5 \leq G \leq 10$	39,5
$10 \leq G \leq 20$	16,3	$G \leq 5$	41

TABLEAU IV.1.4: analyse granulométrique du mica.

D'après le fournisseur, il est essentiellement constitué de silice et d'alumine dans le rapport molaire  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 69,3 / 21,4$  avec comme principale impureté (en % molaire)  $\text{K}_2\text{O}$  6,5 et  $\text{MgO}$  1,4.

Une mesure de sa surface spécifique nous a donné la valeur de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sa densité cristallographique est de  $d_c = 2,6$  (42).

#### IV.1.4.2. La bentonite

Il s'agit d'un autre silico-aluminate se présentant comme une poudre grisâtre. Il a été fourni par le "Comptoir des Minéraux et matières premières". 75% des particules ont un diamètre inférieur à 75  $\mu\text{m}$ .

Exprimée en % molaire, la composition de ce minéral est :  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 72,5 / 18$  avec 6,7% de  $\text{MgO}$ ; 3,3% de  $\text{Na}_2\text{O}$  et 1,8% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Sa surface spécifique donnée par le fournisseur est de 8  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Sa densité cristallographique (42) est de  $d_c = 2,7$ .

#### IV.1.4.3 La kaolinite

Ce silico-aluminate nous a été donné par la société "Lambert Rivière". Il se présente sous la forme d'une poudre grisâtre.

L'analyse granulométrique donnée par le fournisseur est la suivante :

Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	% massique	Granulométrie ( $\mu\text{m}$ )	% massique
$G > 10$	9	$2 \leq G \leq 5$	28
$5 \leq G \leq 10$	19	$G < 2$	44

TABLEAU IV.1.5: analyse granulométrique de la kaolinite.

Sa composition molaire est proche de celle du mica  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 68,4 / 28,4$  mais ne contient que 1,3% de  $\text{K}_2\text{O}$ .

La mesure de sa surface spécifique a donné  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ . Sa densité cristallographique est de 2,65 (42).

#### **IV.I.4.4 La néphéline**

C'est un autre silico-aluminate fourni par "le comptoir des minéraux et matières premières".

Elle est de teinte blanche et se présente sous la forme d'une poudre dont nous n'avons pas l'analyse granulométrique détaillée, néanmoins le fournisseur nous indique que  $G \leq 45 \mu\text{m}$  pour 92,5% de la masse des particules.

Sa composition molaire est  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 68,71/15,7$  avec 11% de  $\text{K}_2\text{O}$  et 3,5% de  $\text{Na}_2\text{O}$ .

Sa surface spécifique mesurée est de  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sa densité cristallographique est de  $d_c = 2,6$  (42).

#### IV.1.4.5 La wollastonite

Il s'agit d'un solide de teinte blanchâtre fourni par le comptoir des "minéraux et matières premières".

Sa formule molaire est  $\text{SiO}_2/\text{CaO}=51,1/47,1$  avec 1,2% de MgO comme impureté.

Sa surface spécifique mesurée est de  $8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Sa densité cristallographique est de 2,9 (42).

Son analyse granulométrique est :

granulométrie $\mu\text{m}$	% massique	granulométrie $\mu\text{m}$	% massique
$G > 90$	0,5	$20 \leq G \leq 32$	18,5
$45 \leq G \leq 90$	12	$20 \leq G \leq 10$	28,5
$32 \leq G \leq 45$	13	$G \leq 10$	27,5

TABEAU IV.1.6: analyse granulométrique de la wollastonite.

#### **IV.1.5 LES CATALYSEURS SUPPORTES**

Nous désignons sous ce terme toute une catégorie de catalyseurs que nous avons fabriquée au laboratoire par dépôt de sels métalliques sur différents supports (cf.annexe I pour le mode de fabrication de ces catalyseurs):

- du carbone pur ( dépôts sur graphon )
- de la dolomie décarbonatée
- de l'alumine (dépôts sur SAS et SCS)

##### **IV.1.5.1 Les catalyseurs déposés sur graphon**

Le graphon est un noir de carbone graphité chauffé à 2700°C, fourni par la société "Godfrey l'Cabot" aux Etats-Unis. Comme tous les noirs de carbone de ce type, il se présente sous la forme de petits cristaux agglomérés en petites sphères de quelques dixièmes de mm de diamètre qui ont une surface spécifique de 110 m<sup>2</sup>/g.

Le tableau suivant présente les caractéristiques des différents catalyseurs que nous avons fabriqués avec ce support.

Corps déposé	Taux de recouvrement en % de la surface de graphon	Corps déposé	Taux de recouvrement en % de la surface de graphon
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	100
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	100	Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	100
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	NaOH	100
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	100	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	100

TABLEAU IV.1.7: taux de recouvrement des catalyseurs déposés sur graphon.

### **IV.1.5.2 Les catalyseurs déposés sur de la dolomie décarbonatée**

Nous avons déposé sur une dolomie décarbonatée dont la surface spécifique est de 22 m<sup>2</sup>/g des mélanges de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans des proportions variables (cf. tableau IV.1.8)

Composition du dépôt (% molaire)	Taux de recouvrement de la surface de dolomie	Composition du dépôt (% molaire)	Taux de recouvrement de la surface de dolomie
Ni 100	22	Ni 50 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50	44
Ni 72 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 28	56	Ni 25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 75	50
Ni 51 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 49	21	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 100	30

TABLEAU IV.1.8: taux de recouvrement et composition molaire des dépôts effectués sur de la dolomie décarbonatée.

### **IV.1.5.3 Les catalyseurs déposés sur SCS**

Sur ce support broyé (granulométrie comprise entre 0,08 et 0,125 mm) nous avons déposé du Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à des taux de recouvrement de 100%.

### **IV.1.5.4 Les catalyseurs déposés sur SAS**

Sur ce support broyé (granulométrie comprise entre 0,08 et 0,125 mm) nous avons déposé du Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> à des taux de recouvrement respectifs de 22% et 30%.

## IV.2 ACTION CATALYTIQUE DE SELS METALLIQUES DEPOSES SUR DU GRAPHON

Nous avons comparé l'action catalytique de différentes préparations obtenues par dépôt de sels métalliques sur du graphon (cf. IV.1.5.1), à l'aide de l'appareil I par la mesure du taux de gazéification des goudrons (cf. II.1.1.2.2.1) à temps de séjour constant des gaz dans le réacteur.

Les résultats expérimentaux obtenus à 600°C pour un temps de séjour des gaz dans le réacteur de 3,5 s sont résumés dans le tableau IV.2.1.

Sel déposé	Taux massique de gazéification (%)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	32,5 ± 1,5
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	17,9 ± 1,5
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	16,0 ± 2,0
Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12,5 ± 1,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	11,4 ± 0,3
Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	10,4 ± 2,0
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9,8 ± 0,5
NaOH	8,0 ± 0,1
sans	5,9 ± 0,9

Tableau IV.2.1. : Taux massique de gazéification des goudrons à 600°C au contact de différents sels métalliques déposés sur graphon ( temps de séjour des gaz dans le réacteur de 3,5 s).

Ces résultats permettent de classer ces préparations en fonction de leur activité catalytique en trois groupes :

- la préparation à base de Ni qui présente la plus grande activité conformément aux résultats de la bibliographie (15).
- les préparations à base de Fe et Cu
- les préparations à base d'alcalins et d'alcalino terreux

L'action de Ni sur la pyrolyse des goudrons conduit à un gaz comportant une forte proportion de  $H_2$  et peu d'hydrocarbures (cf. tableau IV.2.2). Or, les résultats bibliographiques (26, 36) sur la pyrolyse du bois catalysée par des dépôts de sel à base de nickel montrent que les gaz obtenus présentent les mêmes caractéristiques (beaucoup de  $H_2$  et de CO et peu d'hydrocarbures); nos résultats ne sont donc pas en contradiction avec l'hypothèse déjà avancée dans notre laboratoire (22) selon laquelle les catalyseurs utilisés dans la pyrolyse du bois agiraient plutôt sur les réactions secondaires concernant les produits primaires de décomposition de la biomasse plutôt que sur les réactions primaires de décomposition de cette biomasse.

On peut remarquer que la composition des gaz obtenus au contact de Fe et Ni permet d'envisager leur utilisation pour la réaction de synthèse du méthanol. Dans le cadre d'une telle utilisation, les températures pratiquées sont généralement supérieures à  $600^\circ C$  de façon à baisser encore plus la teneur des gaz en hydrocarbures et à diminuer la concentration en  $CO_2$  en faveur de celle en CO.

On remarquera aussi dans le tableau IV.2.2 que la préparation au Mg conduit à une teneur importante des gaz en hydrocarbures et à une concentration faible en  $H_2$ . Cette préparation est la seule qui conduise à une teneur en hydrocarbures (41%) supérieure à celle du support nu (36%). Dans les mêmes conditions, la réaction de pyrolyse menée en phase homogène conduit à une teneur en hydrocarbures de 33%.

sel déposé	composition du gaz ( %molaire)			CO <sub>2</sub>
	H <sub>2</sub>	CO	hydrocarbures	
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	46,0 ± 1,5	14,7 ± 0,7	5,0 ± 1,0	34,0 ± 1,9
	56,6	25,6	3,1	14,6
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	47,0 ± 2,0	9,3 ± 0,6	15,9 ± 2,1	27,8 ± 3,1
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20,7 ± 1,2	33,5 ± 1,0	30,6 ± 2,0	15,8 ± 0,8
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	43,0 ± 4,0	27,9 ± 2,0	15,5 ± 3,0	13,6 ± 1,0
Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	28,7 ± 1,3	16,4 ± 0,5	29,0 ± 0,9	25,8 ± 0,7
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	34,0 ± 0,7	19,0 ± 0,5	24,0 ± 0,8	23,0 ± 0,4
	42	6	12	40
NaOH	36,5 ± 1,5	15,3 ± 1,0	23,7 ± 1,8	24,4 ± 0,8
Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	8,9 ± 1,0	39,0 ± 2,0	41,0 ± 2,0	14,0 ± 0,6
sans	8,5 ± 0,4	39,4 ± 1	35,0 ± 1,5	17,0 ± 0,7

Tableau IV.2.2. : Composition moyenne des gaz issus de la pyrolyse des goudrons isolés à 600°C au contact de différents sels métalliques déposés sur graphon ( les valeurs des deuxièmes lignes correspondent aux valeurs trouvées dans la bibliographie (22) pour des catalyseurs imprégnés sur du bois).

A partir des compositions moyennes, nous avons calculé le PCI du gaz correspondant en MJ/Nm<sup>3</sup> (cf. tableau IV.2.3.).

Sel déposé	PCI moyen du gaz (Mj/Nm <sup>3</sup> )
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	9 ± 0,4
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	12,9 ± 0,8
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	15,1 ± 0,9
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	15,8 ± 0,7
NaOH	16 ± 0,9
Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	17 ± 1,2
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	19,6 ± 0,7
Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	21,9 ± 0,6
support nu	20,9 ± 0,6
réaction homogène	20,8 ± 0,4

Tableau IV.2.3. : PCI en MJ/Nm<sup>3</sup> des gaz obtenus par la pyrolyse de goudrons isolés à 600°C au contact des divers catalyseurs utilisés.

Notre but étant d'obtenir un gaz à pouvoir calorifique le plus élevé possible, le tableau IV.2.3. montre qu'il n'est pas souhaitable d'utiliser du Ni ou du Fe en tant que catalyseur de la pyrolyse des goudrons car ils conduisent tous deux à un gaz à bas PCI.

Dans cette optique, les catalyseurs les plus efficaces que nous avons testés sont ceux qui ont été préparés à partir de Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>. Ils permettent d'avoir un gaz à PCI moyen et favorisent la vitesse de pyrolyse des goudrons.

### **IV.3 DUREE DE VIE DES CATALYSEURS DEPOSES SUR DU GRAPHON**

Un des buts des expériences précédentes était à l'origine d'évaluer la durée de vie de ces préparations par la mesure du taux de gazéification au cours du temps.

La difficulté d'obtenir un débit de goudrons instantané constant (cf. courbe II.2) conduit à des valeurs instantanées du taux de gazéification des goudrons trop fluctuantes et donc impossibles à exploiter.

Par contre, la réaction de pyrolyse des goudrons se comportant comme une réaction du premier ordre, les variations du débit de goudrons n'ont pas d'influences sur la composition des gaz de pyrolyse qui demeure approximativement constante quelque soit le taux de conversion mesuré.

Or, nous constatons expérimentalement que pour nos préparations catalytiques (sauf pour Ca), le PCI des gaz évolue au cours du temps vers une valeur constante qui se trouve être la valeur du PCI obtenue avec le support de graphon nu ( cf. tableau IV.3.1).

Ceci peut-être interprété comme un empoisonnement progressif de la surface active du catalyseur par le dépôt d'une pellicule de carbone ayant une activité identique ou voisine de celle du graphon.

Dans cette hypothèse, après un temps donné d'utilisation du catalyseur, le gaz obtenu peut-être considéré comme un mélange de deux gaz : l'un produit par une surface intacte de catalyseur, l'autre par une surface de carbone.

Si nous pouvons relier l'empoisonnement de la surface de catalyseur au PCI du gaz obtenu à un instant donné, il sera alors possible de mesurer à cet instant la fraction empoisonnée de la surface du catalyseur.

sel déposé	PCI (Mj/Nm <sup>3</sup> ) ; t (mn)
graphon nu	t : 4 13 22 31 40 PCI : 20,4 21,6 20,8 21,6 20,2
Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	t : 6 13 22 32 41 PCI : 22,9 22,0 21,6 21,2 20,9
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t : 2 11 27 41 54 PCI : 18,4 19,5 19,7 20,2 20,3
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t : 6 15 24 42 PCI : 12,5 14,5 15,9 17,6
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	t : 3 20 52 PCI : 8,6 8,9 9,6
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	t : 15 24 30 39 48 57 PCI : 11,2 12,7 13,1 13,2 13,5 13,6
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	t : 10 19 29 39 54 PCI : 14,4 15,8 16,0 16,0 16,4

TABLEAU IV.3.1 : évolution en fonction du temps des PCI des gaz issus de la pyrolyse des goudrons au contact de sels métalliques déposés sur du graphon.

### **IV.3.1 DETERMINATION D'UNE RELATION ENTRE LE PCI DES GAZ ET LA CONSTANTE DE VITESSE D'EMPOISONNEMENT DE LA SURFACE CATALYTIQUE**

Quand un débit constant de gaz à concentration constante en goudrons traverse un réacteur contenant un solide dont la surface totale est  $S$ , le débit de gaz produit  $D_g$  peut s'écrire :  $D_g = S * f * D_{gd}$  où  $f$  est le facteur d'accroissement du débit gazeux par unité de surface du solide et  $D_{gd}$  le débit de goudron.

REMARQUE: la fraction  $f = D_g/D_{gd}$  représente le degré de gazéification volumique par unité de surface du catalyseur.

En ce qui concerne nos catalyseurs supportés, après un certain temps d'utilisation, leur surface totale  $S$  est égale à  $S = S_c + S_s$  où :  $S_c$  représente la surface carbonée du catalyseur (le carbone provient soit du support lui-même soit du film de carbone du à l'empoisonnement),  $S_s$  est la surface du dépôt catalytique non empoisonné.

A cet instant le débit total de gaz produit dans notre réacteur sera  $D_g = D_{g_c} + D_{g_s}$  avec :

-  $D_{g_c} = S_c * f_c * D_{gd}$  est le débit de gaz produit par la surface de carbone, dont le PCI est  $PCI_c$

-  $D_{g_s} = S_s * f_s * D_{gd}$  est le débit de gaz produit par la surface intacte du dépôt, dont le PCI est  $PCI_s$ .

Le pouvoir calorifique d'un tel gaz aura pour expression :

$$PCI = \frac{D_{g_c} * PCI_c + D_{g_s} * PCI_s}{D_{g_c} + D_{g_s}} = \frac{S_c * f_c * D_{gd} * PCI_c + S_s * f_s * D_{gd} * PCI_s}{S_c * f_c * D_{gd} + S_s * f_s * D_{gd}}$$

expression qui devient après simplification :

$$PCI = \frac{S_c * f_c * PCI_c + S_s * f_s * PCI_s}{S_c * f_c + S_s * f_s} \quad (\text{éq. I})$$

remarque : dans cette expression nous ne tenons pas compte de la part du gaz produit par la phase homogène ; en effet les calculs des vitesses de consommation des goudrons sont :

$$-V_c = kv_c * Cgd \text{ pour la réaction au contact de graphon}$$

$$-V_H = kv_H * Cgd \text{ pour la réaction homogène}$$

Dans ces expressions,  $kv_c$  et  $kv_H$  sont les constantes de vitesses rapportées au volume unitaire libre du réacteur ( cf.III.1) pour la réaction s'opérant respectivement au contact de graphon et en phase homogène.

A partir des valeurs que nous avons trouvées ( cf. tableaux IV.6.1 et IV.6.4 ) nous aurons :

$$V_c / V_H = kv_c / kv_H = 7,2.$$

Ce chiffre représente une valeur minimale des rapports entre les vitesses de la phase homogène et celle qu'on peut observer réellement dans notre réacteur, car les composés déposés sur le graphon sont plus actifs que le carbone (cf. tableau IV.2.1).

La surface libre de notre catalyseur évoluant au cours du temps, nous allons introduire la variable temps (t) dans l'expression de  $S_g$  :

A un instant donné t, la surface intacte de catalyseur est  $S_g(t)$ , à l'instant t+dt ultérieur, cette surface deviendra  $S_g(t+dt)$ .

Le débit moyen de goudrons entrant dans notre réacteur étant constant, nous aurons probablement la même fraction de surface intacte  $k'$  du catalyseur qui s'empoisonnera par unité de temps soit :

$$k' = (S_s(t+dt) - S_s(t)) / S_s(t) \text{ (puisque } S_s(t+dt) < S_s(t) \text{ on aura } k' < 0).$$

Nous aurons donc  $dS_s(t) = -k * S_s(t) dt$  où  $k = -k'$  (pour avoir  $k > 0$ ) ceci permet d'écrire alors  $dS_s(t) / S_s(t) = -k * dt$ .

Par intégration nous obtenons 
$$\int_{S_{s0}}^{S_s(t)} \frac{dS_s(t)}{S_s(t)} = \int_0^t -k * dt \text{ soit } S_s(t) = S_{s0} * \exp(-k * t)$$

( $S_{s0}$  est la surface de catalyseur intacte à  $t = 0$ ).

Si nous définissons maintenant  $\theta = S_s(t)/S$ , où  $S$  est la surface totale de l'échantillon de catalyseur, alors  $\theta$  est la fraction de surface intacte au temps  $t$ . On peut écrire  $\theta = (S_{s0}/S) * \exp(-k * t) = \theta_0 * \exp(-k * t)$  (éq. II).

REMARQUE :  $S$  ne peut représenter la surface initiale du support car le sel déposé sur le graphon a tendance à s'y agglomérer, à boucher ses pores (surtout les plus fins), ce qui a pour conséquence de modifier la surface spécifique du catalyseur fini et de faire en sorte que malgré les précautions que nous avons prises (qui auraient du conduire à  $\theta_0 = 1$ ), nous pouvons avoir une valeur réelle différente pour  $\theta_0$ . Ces incertitudes n'ont aucune conséquence sur la suite de notre raisonnement.

Par contre on peut supposer que la surface du catalyseur fini ne sera pas modifiée par l'empoisonnement dans la mesure où le film de carbone déposé sera très fin.

L'équation II rapportée dans l'équation I conduit à :

$$PCI = \frac{(1-\theta) * S * f_c * PCI_c + \theta * S * f_c * PCI_s}{(1-\theta) * S * f_c + \theta * S * f_c} \text{ qui donne immédiatement:}$$

$$PCI = \frac{(1 - \theta_0 \exp -kt) * f_c * PCI_c + (\theta_0 \exp -kt) * f_s * PCI_s}{(1 - \theta_0 \exp -kt) * f_c + f_c * \theta_0 \exp -kt}$$

Pour la suite de notre calcul, nous définissons  $\alpha = f_s/f_c$  et  $\beta = PCI_s/PCI_c$ . L'expression du PCI devient en divisant numérateur et dénominateur par  $f_c$ :

$$PCI = \frac{(1 - \theta_0 \exp -kt) * PCI_c + (\theta_0 \exp -kt) * \alpha * \beta * PCI_c}{1 - \theta_0 \exp -kt + \alpha * \theta_0 \exp -kt}$$

$$PCI = \frac{1 - \theta_0 (1 - \alpha\beta) * \exp -kt}{1 - \theta_0 (1 - \alpha) * \exp -kt} * PCI_c$$

$PCI (1 - \theta_0 (1 - \alpha) * \exp -kt) = PCI_c (1 - \theta_0 (1 - \alpha\beta) \exp -kt)$  qui donne finalement :

$$kt = - \text{Log} \left( \frac{PCI - PCI_c}{\theta_0 (1 - \alpha) * PCI - (1 - \alpha\beta) * PCI_c} \right)$$

expression qui relie la constante de vitesse d'empoisonnement du catalyseur à l'évolution du PCI des gaz en fonction du temps.

## **IV.3.2 APPLICATION NUMERIQUE**

### **IV.3.2.1 Calcul de $\beta$**

La valeur expérimentale de  $PCI_c$ , est donnée dans le tableau IV.2, elle vaut :

$$PCI_c = 20,9 \text{ Mj/Nm}^3.$$

La détermination de  $PCI_s$  est obtenue à partir de l'extrapolation à  $t=0$  des courbes  $PCI = f(t)$  (cf. tableau IV.3.1).

### **IV.3.2.2 Calcul de $\alpha$**

$$\text{Par définition : } \alpha = \frac{f_s}{f_c} = \frac{\frac{Dg_s}{S_s Dg_d}}{\frac{Dg_c}{S_c Dg_d}} = \frac{S_c Dg_s}{S_s Dg_c} \text{ (équ.1)}$$

Expérimentalement nous avons déterminé les taux massiques de gazéification des goudrons  $\tau g$  (cf. tableau IV.2.1) dont l'expression en fonction des débits volumiques de gaz ( $Dg$ ) et de leurs masses volumiques respectives  $\rho g$ ) sont:  $\tau g_c / \tau g_s = Dg_s / Dg_c * \rho g_c / \rho g_s$  (équ.2).

Nous avons déterminé  $\tau_g$  pour des surfaces de catalyseurs que nous supposons égales,  $S_c = S_s$  (quantité identique de support de catalyseur dont nous pensons que le dépôt n'a pas affecté notablement la surface spécifique). En raison de la remarque faite au paragraphe IV.3.1, il est probable que le dépôt catalytique fasse baisser la surface du graphon et qu'en conséquence le rapport des taux de conversion  $\tau_g / \tau_{gc}$  ( respectivement pour le graphon nu et pour le graphon recouvert de catalyseurs ) sera sous-évalué.

D'après les équations 1 et 2 nous obtenons:  $\alpha = (\tau_g / \tau_{gc}) * (\rho_{gc} / \rho_{gs})$

#### **IV.3.2.3 Calcul de la constante d'empoisonnement de la surface des catalyseurs**

Nous avons mesuré expérimentalement, pour chacun de nos catalyseurs, le PCI des gaz obtenus en fonction du temps (cf. tableau IV.3.1) et les valeurs de  $\alpha$  et  $\beta$  (cf. tableau IV.3.2).

La courbe -  $\text{Log} \left( \frac{\text{PCI} - \text{PCI}_c}{\theta_o (1 - \alpha) * \text{PCI} - (1 - \alpha\beta) * \text{PCI}_c} \right) = f(t)$  tracée à partir de ces valeurs

est une droite dont la valeur de la pente est égale à la valeur de la constante d'empoisonnement de la surface des catalyseurs ( $k$ ).

REMARQUE :  $k$  a été calculé en recherchant la pente de la droite de régression linéaire passant par nos points expérimentaux. Un calcul d'erreur nous indique que nos valeurs de  $k$  sont calculées avec une précision de 10% (valeur relative d'un écart type).

Sel déposé	a	b	rg (g/l)	k (1/mn)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	6,944	0,411	0,943	0,0142
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	3,567	0,878	1,006	0,0433
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	2,67	0,534	0,858	0,0047
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	2,612	0,689	0,914	0,0193
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,09	0,6	0,942	0,0391
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1,539	1,098	1,097	0,0944
NaOH	1,146	0,768	0,899	0,0179

TABEAU IV.2.3 : valeurs de  $\alpha, \beta$  et  $p_g$  utilisés pour le calcul de k (constante de vitesse de l'empoisonnement).

#### **IV.3.2.4 Détermination du temps $t_g$ pour que la moitié de la surface active du catalyseur soit empoisonnée**

L'expression de la fraction de la surface active d'un catalyseur à un instant donné t est donnée par l'équation II soit :  $\theta = \theta_0 \exp -kt$ .

Lorsqu'à  $t = t_g$  la moitié de la surface est empoisonnée, on peut écrire :  $\theta = \theta_0/2$  donc  $1/2 = \exp -kt$  d'où  $t_g = \text{Log}2/k$ .

#### IV.3.2.4.1 resultats

Le tableau IV.3.3 rassemble les  $t_g$  pour les catalyseurs supportés sur graphon, calculés à partir de nos résultats expérimentaux.

Nous y avons associé une évaluation de la quantité  $Q_{gd}$  de goudrons pyrolysés pour empoisonner de moitié la surface de l'unité de masse de catalyseur pendant le temps  $t_g$ . Ce dernier calcul prend en compte le taux de gazéification  $\tau_g$  obtenu dans nos expériences (cf. tableau IV.2.1) et en supposant que le rendement en résidu solide de la réaction de pyrolyse des goudrons est égal à son rendement en gazalors  $Q_{gd} = t_g * D_{gde} * \tau_g * 2$ .

sel déposé	te en mn	$Q_{gd}$ (g de goudron/g de catalyseur)
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	75	3,33
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	62	0,99
NaOH	39	0,34
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	36	0,47
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	18	0,19
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	16	0,34
Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	7,3	0,07

TABLEAU IV.3.3: temps  $t_g$  (mn) nécessaire à diminuer de moitié la surface active des catalyseurs supportés à 600°C par du graphon et  $Q_{gd}$  quantité de goudrons pyrolysés pendant ce temps (g de goudrons/g de catalyseur).

Les  $t_g$  rassemblés dans le tableau IV.3.3 sont obtenus dans des conditions opératoires bien précises, ils n'ont donc qu'une valeur de comparaison les unes par rapport aux autres. Par contre la quantité Qgd ne dépend pas des conditions expérimentales et peut être considérée en première approximation comme une caractéristique du catalyseur.

Nous constatons que le Ni semble être le catalyseur le plus résistant à l'empoisonnement parmi les sels déposés sur le graphon.

Les valeurs de Qgd données dans la 2<sup>e</sup> colonne du tableau IV.3.3 peuvent-êtré comparées à celles publiées par le Pacific Northwest Laboratory (26). A partir des résultats de ces auteurs, nous avons évalué à 3,75 g de goudrons/g de catalyseurs la quantité de goudrons à pyrolyser pour diminuer de moitié le rendement de la réaction de pyrolyse d'un catalyseur composé de Ni déposé sur  $Al_2O_3$ .

#### **IV.3.2.5 Cas particulier des échantillons contenant du Ca**

En ce qui concerne le catalyseur constitué par un dépôt de  $Ca(CH_3CO_2)_2$  sur du graphon et la dolomie décarbonatée, les PCI des gaz obtenus semble conserver une valeur approximativement constante, tout au moins pendant les quarante minutes qu'ont duré nos expériences (cf. tableau IV.3.4). En conséquence, la méthode d'évaluation de la vitesse d'empoisonnement développée au § IV.3.1 n'est donc pas applicable, nous pouvons cependant affirmer que ces catalyseurs ont une valeur de  $t_g$  bien supérieure à celle des préparations déjà utilisées. Ce fait semble confirmé par l'aspect que prend la dolomie à la fin de chacune de nos expériences: bien qu'elle ne soit plus tout à fait aussi blanche, on ne peut distinguer à sa surface les dépôts noirâtres caractéristiques de l'empoisonnement par le carbone des autres catalyseurs étudiés.

sel déposé	PCI (Mj/Nm <sup>3</sup> ); t (mn)
Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	t : 15 24 33 42 PCI : 15,6 18 16,1 18,3
dolomie décarb.	t : 18 24 33 42 PCI : 17,6 16,5 17 17,1

TABLEAU IV.3.4 : évolution du PCI des gaz (Mj/Nm<sup>3</sup>) en fonction du temps (mn) pour la réaction de pyrolyse des goudrons s'effectuant au contact de Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> déposé sur graphon ou de dolomie décarbonatée.

En raison de l'impossibilité de calculer  $t_g$  dans les conditions expérimentales utilisées, nous ne pouvons pas donner de valeur de  $Q_{gd}$  ni pour le catalyseur constitué par le dépôt de Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ni pour la dolomie décarbonatée.

Les quantités totales de goudrons qui ont été pyrolysés pendant les quarante deux minutes, durée nos expériences, sont de 0,32 g de goudron/g de dolomie décarbonatée et 1,8 g de goudron/ g Ca(CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> déposé sur du graphon, ces grandeurs constituent des valeurs nettement inférieures à  $Q_{gd}$ .

#### IV.4 ACTION CATALYTIQUE D'UN PRODUIT ANTI-BISTRE A USAGE DOMESTIQUE

On trouve couramment dans le commerce des produits destinés à diminuer la fréquence des ramonages de cheminées domestiques. Il nous a donc paru intéressant de tester l'activité catalytique d'un de ces produits (le vulcain) sur la pyrolyse des goudrons.

Sa composition est gardée secrète, mais nous avons déterminé qu'il contenait des sels de Ca, Cu et Zn associés à des silicoaluminates, tous susceptibles d'avoir une activité catalytique sur la dégradation des goudrons.

le tableau IV.4.1 représente la variation de PCI des gaz obtenus lors de la pyrolyse des goudrons au contact de vulcain à 500°C et à 700°C au cours du temps.

température	PCI (Mj/Nm <sup>3</sup> ); t (mn)
700°C	t : 16 28 39 41 52 PCI : 23 22,7 21,4 23 20,5
500°C	t : 6 18 27 PCI : 6,3 9,6 10,8

TABLEAU IV.4.1 : évolution au cours du temps (mn) du PCI (Mj/Nm<sup>3</sup>) des gaz obtenus lors de la pyrolyse des goudrons à 500°C et à 700°C au contact de vulcain.

Nous constatons qu'à 700°C le PCI reste stable autour d'une valeur moyenne de  $22 \pm 1$  Mj/Nm<sup>3</sup>, identique au PCI obtenu en phase homogène (PCI =  $22,5 \pm 0,3$  Mj/Nm<sup>3</sup>).

A 500°C nous avons déterminé que le taux de gazéification des goudrons au contact de vulcain ( $\tau_g = 0,715$ ) est initialement 15 fois supérieur à celui obtenu en phase homogène ( $\tau_g = 0,048$ ). tandis qu' à 700°C le rapport de ces deux taux de gazéification a une valeur constante de 1,35 ( $\tau_g = 0,315$  pour la phase homogène et  $\tau_g = 0,425$  pour le vulcain).

Nous avons constaté que lors de l'utilisation du vulcain à 700°C, et dans une moindre mesure à 500°C. Il se forme une couche compacte de sels fondus le long des parois du réacteur. En outre les fines particules initiales de vulcain s' agglomèrent au sein même du lit catalytique.

Ce phénomène est à relier à la composition du produit qui contient des oxydes alcalins et acides pouvant donner des composés à bas points de fusion : il en résulte une diminution rapide de la surface spécifique du solide accessible aux molécules de goudrons. En conséquence nous assistons à une diminution de l'activité du produit vis à vis de la pyrolyse des goudrons.

Ainsi à 700°C l'activité catalytique est immédiatement réduite car la fusion des produits que contient le vulcain est rapide. Alors qu'à 500°C, la cinétique de ces phénomènes étant plus lente, on constate, au début de notre expérience une activité importante qui diminue très vite au cours du temps.

REMARQUE : dans son utilisation domestique, ce phénomène de fusion n'est pas gênant dans la mesure où le fabricant conseille de jeter la poudre de vulcain sur un feu vif. Ceci va provoquer une décomposition rapide des sels constitutifs avec un entrainement de composés à base de Na, Cu, et Zn par les gaz et les fumées issus de la combustion dont les effets catalytiques sur la gazéification dans l'air des charbons sont connus (24).

## **IV.5 DOPAGE D'ALUMINES ET DE DOLOMIE DECARBONATEE PAR DES SELS DE Na ET Ni**

Dans les paragraphes précédents (IV.2), nous avons pu montrer que parmi les catalyseurs que nous avons testés au moyen de dépôts sur graphon, il est possible de distinguer deux groupes :

- Ni, Cu et Fe qui ont une activité importante sur la cinétique de la pyrolyse des molécules de goudrons mais avec comme caractéristique une action importante sur la décomposition des petites molécules d'hydrocarbures. De ces trois éléments, le Ni se présente comme ayant l'action la plus importante et la plus persistante.

- Na, Ca et Mg qui sont caractérisés par une action cinétique plus faible mais qui ont peu d'influence sur la pyrolyse des petites molécules d'hydrocarbures. Dans ce groupe Na et Ca ont les durées de vie les plus importantes.

Nous pouvons penser à la lumière de ces résultats, que le dépôt de Na sur un support actif ou inerte pourrait permettre l'obtention d'un meilleur rendement de la pyrolyse des goudrons tout en conservant la production d'un gaz à des fins d'utilisation énergétique.

Par contre la production d'un gaz de synthèse, pour lequel la teneur en hydrocarbure doit-être faible, pourrait être obtenue au moyen d'un dopage au Ni.

Au cours d'une étude antérieure nous avons déjà montré l'intérêt que pouvait présenter la dolomie décarbonatée sur la réaction de pyrolyse des goudrons (10). Compte tenu des remarques précédentes, nous nous sommes demandés s'il n'était pas possible d'envisager une amélioration ou une orientation de l'action catalytique de ce matériau par l'addition de dépôt de Na ou de Ni.

### IV.5.1 DEPOTS DE Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> SUR DES SUPPORTS INERTES (SCS ET SAS)

Nous avons examiné l'action de dépôts de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (cf.IV.1.6) sur des supports de catalyseurs utilisés dans l'industrie (SCS et SAS), qui sont connus pour ne pas avoir d'action particulière sur la décomposition des goudrons.

	SCS			SAS		
	700°C nue	60 0°C Ni Na		600°C nue	Ni	Na
H <sub>2</sub>	26	40,1	28	31,5	57,4	34,9
CO	30	16,5	10,1	12,4	13,3	15,2
CH <sub>4</sub>	26	13	29	32,7	10,9	28,6
CO <sub>2</sub>	16,3	28	28,8	17,9	16,6	18,5
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1	0,7	2,5	4	1,4	2
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,7	1,7	0,8	1,6	0,4	0,9
PCI(Mj/Nm <sup>3</sup> )	17,1	12,8	16,8	20,3	13	17,9
rapport : r	1	0,43	0,79	1	0,39	0,77

TABEAU IV.5.1 : composition du gaz (% molaire), PCI (Mj/Nm<sup>3</sup>) et r (rapport du temps nécessaire à la pyrolyse totale des goudrons au contact du support dopé sur celui obtenu au contact du support nu).

Nous constatons en considérant les temps nécessaires à la pyrolyse totale des goudrons, du tableau IV.5.1, que les dépôts de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ont amélioré l'efficacité des alumines.

Cependant cette amélioration n'est pas aussi importante que celles que l'on pourrait prévoir d'après les résultats de tableau IV.2.1: ceci est sûrement du à la méthode utilisée pour faire les dépôts de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et à la nature des supports.

En effet les supports que nous avons utilisés ont un diamètre moyen poreux faible (cf. &IV.1.3): le séchage à l'étuve des solutions de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  peut conduire à une agglomération de ces sels dont résulterait le bouchage des petits pores ce qui conduirait à une diminution importante de la surface active du catalyseur.

L'action de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur la composition du gaz obtenu confirme bien les observations déjà faites lors de l'étude du dépôt de ces sels sur le graphon soit :

- pour le Ni augmentation importante de l' $\text{H}_2$  et diminution des hydrocarbures
- pour le Na faible variation de la composition du gaz.

Ceci se traduit par une baisse du pouvoir calorifique par rapport au support nu de 30% pour le  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et de seulement 10% pour le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

#### **IV.5.2 DEPOTS DE $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ET $\text{Na}_2\text{CO}_3$ SUR UN SUPPORT ACTIF (LA DOLOMIE DECARBONATEE)**

Des expériences identiques effectuées sur de la dolomie décarbonatée conduisent aux résultats rassemblés dans le tableau IV.5.2, ils confirment les observations précédentes: la valeur de r en présence de Ni est deux fois plus faible qu'en présence de Na.

Cependant la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  déposé sur de la dolomie décarbonatée conduit à une valeur de  $r$  supérieure à 1: ce résultat, en contradiction avec nos observations ultérieures qui montrent une activité identique pour  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$  (cf. tableau IV.2.1), ne fait que confirmer le bouchage des pores du support par les opérations de dépôt de sels métalliques et pose le problème de la mise au point d'une méthode de dopage de catalyseur n'altérant pas les surfaces spécifiques du support.

gaz	nue	Ni100	Ni75Na25	Ni50Na50	Ni25Na75	Na100
H2	41,5	61	53	56	54	51,6
CO	2	5,9	7,1	7,5	3,5	3
CH4	47,5	20	29	25	33	36,5
CO2	2,7	9,5	6	7	5	3,7
C2H4	3,5	2,3	2,9	2,7	2,7	3,8
C2H6	2,9	3	2,3	1,5	1,8	1,8
PCI(Mj/Nm3)	25,9	18	20,4	18,7	21,1	22,5
rapport :r	1	0,64	0,8	0,87	1,13	1,29

TABEAU IV.5.2 : composition du gaz (% molaire), PCI (Mj/Nm3) et  $r$  (rapport du temps nécessaire à la pyrolyse totale des goudrons à 600°C au contact du support dopé sur celui obtenu au contact du support nu).

L'observation de la composition des gaz obtenus avec ces divers catalyseurs supportés sur dolomie décarbonatée montre, par comparaison avec les résultats obtenus sur les supports inertes ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et graphon) que la propriété d'absorption du  $\text{CO}_2$  par la dolomie est conservée malgré la présence des dépôts. Ceci conduit à ce que d'une part le PCI des gaz obtenus au contact du support dopé avec du  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  soit supérieur au PCI des gaz obtenus avec des supports inertes dopés avec ce sel (cf. tableau 5.1) et d'autre part à des teneurs en  $\text{CO}_2$  et CO nettement diminuées.

Le gaz obtenu par la réaction de pyrolyse des goudrons au contact de la dolomie décarbonatée dopée au  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  contient beaucoup d' $\text{H}_2$  et relativement peu d'hydrocarbures ce qui orienterait son utilisation comme source d' $\text{H}_2$  ou comme gaz de synthèse pour  $\text{NH}_3$ .

Le tableau IV.5.2 permet de remarquer que  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  semble avoir, sur les petites molécules d'hydrocarbures, une action de décomposition plus grande que CaO ce qui se traduit par une légère diminution du PCI du gaz obtenu avec un dopage au  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Pourtant la réaction de pyrolyse des goudrons au contact de la dolomie décarbonatée fournit un gaz de PCI au moins égal à celui qui serait obtenu avec la pyrolyse des écorces de pins (cf. tableau IV.5.3): ceci montre l'intérêt de l'utilisation de la dolomie décarbonatée pour réaliser la pyrolyse des goudrons.

	pyrolyse à 600°C de goudrons isolés	pyrolyse à 650°C d'écorces de pins
PCI (Mj/Nm <sup>3</sup> )	22,1	15

TABLEAU IV.5.3 : PCI des gaz obtenus par la pyrolyse des goudrons en phase homogène à 600°C et des écorces de pins à 650°C

La valeur de  $15 \text{ Mj/Nm}^3$  pour le PCI du gaz obtenu pour la pyrolyse des écorces de pin est inférieur à celle qui pourrait être calculé à partir de la composition du gaz issu du pilote de Facture ( $18 \text{ Mj/Nm}^3$ ). Nous avons déjà interprété ceci comme étant dû à un effet catalytique des aciers réfractaires utilisés pour la fabrication de nos réacteurs.

En observant le tableau IV.5.3 on remarque que le PCI du gaz provenant de la pyrolyse des goudrons en phase homogène ( $22,1 \text{ Mj/Nm}^3$ ) est plus élevé que celui obtenu par la pyrolyse des écorces de pin : ceci souligne l'importance dans le bilan énergétique qu'il y a à pyrolyser les goudrons contenus dans les gaz produits par la pyrolyse de la biomasse, plutôt que de les éliminer par filtration.

#### **IV.6 ETUDE DE LA VARIATION DU TEMPS DE PYROLYSE TOTALE DES GOUDRONS AU CONTACT DE CERTAINS SOLIDES EN FONCTION DE LA TEMPERAURE**

Ces expériences ont été menées au moyen de l'appareil II, dans lequel les goudrons sont mélangés au gaz de pyrolyse des écorces.

Elles ont consisté à déterminer l'évolution, en fonction de la température, du temps de pyrolyse totale des goudrons (cf.&.II.2.2.1.2.2) dans un réacteur contenant un solide pouvant avoir une action catalytique.

Cette étude a débuté par l'examen de l'influence de la dolomie décarbonatée et de la dolomie recarbonatée sur la pyrolyse des goudrons puisque ces matériaux ont déjà fait l'objet d'un précédent travail ayant mis en évidence l'intérêt qu'ils présentent dans cette réaction (10).

Nous avons examiné ensuite l'activité de supports potentiels de catalyseurs :

- deux types de silice (cf. IV.1.2): du sable de Fontainebleau et un gel de silice le " zeosil "
- les deux alumines SCS et SAS (cf. IV.1.3) déjà utilisées au paragraphe précédent.

Il nous a paru également intéressant de mesurer l'efficacité catalytique de deux charbons de bois, ce matériau étant présent à divers degré de gazéification dans tous les procédés industriels dont le but est de produire un gaz à partir de biomasse.

Enfin l'industrie pétrolière utilisant dans la préparation de catalyseurs destinés aux procédés de craquage catalytique, des silicoaluminates, nous avons étudié l'efficacité de quelques minéraux naturels du type silico-aluminate et un silicate de Ca.

### IV.6.1 LA DOLOMIE

La figure IV.1 représente l'évolution du temps de pyrolyse totale des goudrons en fonction de la température pour la dolomie décarbonatée, la dolomie recarbonatée et la phase homogène.

Les courbes obtenues pour la réaction homogène et la dolomie décarbonatée sont pratiquement confondues avec celles déjà publiées (10) en dépit de quelques changements dans notre procédure de calcul.

Par contre le point que nous avons donné concernant la dolomie recarbonatée (10) ne se place pas sur la courbe correspondante de la fig. IV.1. L'écart peut-être attribué à des différences de surface spécifique entre ces deux échantillons de dolomie recarbonatée. En effet il est mentionné dans la bibliographie (18) que le mode de carbonatation ou de décarbonatation de la dolomie pouvait conduire à des modifications importantes de la surface spécifique de ces produits ce que nous avons pu vérifier nous-même par une étude plus complète (11).

En utilisant les méthodes exposées au chapitre III, nous avons pu déterminer l'énergie d'activation de la réaction de pyrolyse des goudrons et les constantes préexponentielles correspondantes  $A_V$  et  $A_S$ .

condition opératoire	$k_V = A_V \exp(-E_c/RT)$ (mol/s.m <sup>3</sup> )	$E_c$ (kj/mol.k)	$A_S$ (mol/s.m <sup>2</sup> )
homogène	$1600 \pm 100 \exp(-9300 \pm 650/T)$	$77,2 \pm 5,4$	
dol décarb	$485 \pm 23 \exp(-4800 \pm 170/T)$	$39,9 \pm 1,5$	$15,8 \pm 0,75$
dol carb	$154 \pm 17 \exp(-4900 \pm 200/T)$	$40,7 \pm 1,7$	$19 \pm 2$

TABLEAU IV.6.1: constantes cinétiques de la réaction de pyrolyse des goudrons en phase homogène et au contact de dolomie.

Nous pouvons constater que les valeurs des énergies d'activation trouvées pour la dolomie décarbonatée et la dolomie recarbonatée sont pratiquement identiques aux erreurs de calcul près (cf. tableau IV.6.1). Ceci tend à montrer que les centres actifs de ce minéral ne sont pas affectés par les processus de carbonatation et décarbonatation.

Si cela est vrai, les vitesses de réaction et par suite les facteurs préexponentiels  $A_v$  devraient être proportionnels aux surfaces spécifiques des échantillons de dolomie tandis que les facteurs préexponentiels  $A_s$  qui sont calculés pour une unité de surface devraient être du même ordre de grandeur. Le tableau IV.6.1 montre que c'est approximativement ce que nous obtenons.

La légère différence observée peut avoir différentes causes :

- Le mode opératoire utilisé conduit dès le début des expériences à une recarbonatation partielle de la dolomie décarbonatée dont il est difficile d'évaluer le degré; celle-ci se traduit par une diminution de la surface accessible au gaz (cf. & IV.8.3.1)

- Les valeurs des surfaces spécifiques adoptées pour le passage de  $A_v$  à  $A_s$  peuvent ne pas être les valeurs exactes : en effet comme nous l'avons déjà mentionné, les procédures opératoires de carbonatation et de décarbonatation de la dolomie influencent la valeur des surfaces spécifiques des produits .

- Les surfaces spécifiques ont été mesurées au Kr, molécules nettement plus petites que celles des goudrons , donc la totalité de la surface mesurée de la dolomie n'est pas forcément accessible aux goudrons.

## IV.6.2 SUPPORTS POTENTIELS DE CATALYSEURS

### IV.6.2.1 Les silices :

Les courbes de temps de pyrolyse totale des goudrons en fonction de la température obtenue avec le sable et le zeosil sont reportées à la figure IV.2. Nous pouvons aussi dans cette figure les comparer à celles de la phase homogène et de la dolomie décarbonatée.

Les valeurs des facteurs préexponentiels  $A_v$  et  $A_s$  ainsi que celles des énergies d'activation correspondantes sont rassemblées dans le tableau IV.6.2

condition opératoire	$k = A \frac{A_v}{V} \exp(-E_c/RT)$ (mol/s.m <sup>3</sup> )	$E_c$ (kj/mol.k)	$A_s$ (mol/s.m <sup>2</sup> )
zeosil	$2500 \pm 400 \exp(-8900 \pm 850/T)$	$73,9 \pm 7,1$	12,45
sable	$2500 \pm 103 \exp(-8700 \pm 530/T)$	$72,3 \pm 4,4$	2162

TABLEAU IV.6.2 : constantes cinétiques de la réaction de pyrolyse des goudrons au contact de sable et de zeosil.

On peut constater que les énergies d'activation du zeosil et du sable (valeur respective de  $74 \pm 7,1$  kj/mol.k et  $72 \pm 4,4$  kj/mol.k) sont identiques, aux erreurs de calcul près, à celle de la phase homogène ( $77 \pm 5,4$  kj/mol.k).

De plus les facteurs préexponentiels  $A_v$  sont égaux à 2500 pour ces deux composés soit seulement 1,5 fois supérieur à celui de la phase homogène (tableau IV.6.1).

Ceci tendrait à montrer que pour les réactions effectuées avec du sable ou du zeosil, c'est la réaction homogène qui est prépondérante et que si la silice a un effet catalytique, celui-ci est très faible. Dans ces conditions les valeurs des facteurs  $A_s$  trouvées n'ont aucune signification pour ce matériau.

Si l'on néglige les différences constatées sur les énergies d'activation en raison des erreurs absolues commises sur leur détermination, on peut aussi considérer que les différentes valeurs des  $A_y$  entre les silices et la réaction homogène ne sont dues qu'à un meilleur transfert thermique dû à la présence du solide.

#### IV.6.2.2 les alumines

Les résultats obtenus sur les deux alumines utilisées semblent moins cohérents.

Pour le SCS, l'énergie d'activation est très voisine de celle de la réaction homogène (respectivement  $78,1 \pm 5$  kJ/mol.k et  $77 \pm 5$  kJ/mol.k) mais son facteur préexponentiel est 7 fois plus grand. (cf. tableau IV.6.3). Comme pour les silices, on peut attribuer l'effet cinétique obtenu à un meilleur transfert thermique entre les gaz chargés de goudrons et la surface du solide.

condition opératoire	$k_y = \frac{A_y}{Y} \exp(-E_c/RT)$ (mol/s.m <sup>3</sup> )	$E_c$ (kJ/mol.k)	$A_s$ (mol/s.m <sup>2</sup> )
SCS	$11000 \pm 9000 \exp(-9400 \pm 600/T)$	$78,1 \pm 5$	$81,3 \pm 7$
SAS	$20,5 \pm 1,8 \exp(-3200 \pm 350/T)$	$26,6 \pm 2,9$	$0,048 \pm 0,004$

TABLEAU IV.6.3 : Constantes cinétiques de la réaction de pyrolyse des goudrons au contact de SCS et de SAS.

Par contre pour le SAS , la valeur de l'énergie d'activation ( $23 \pm 3$  kJ/ mol.k) et celle du facteur préexponentiel  $A_v$  ( $20,5$  mol/s.m<sup>3</sup>) devraient être la manifestation de la présence sur la surface d'un petit nombre de sites très actifs.

Comme les analyses élémentaires du SCS et du SAS (cf.IV.1.2.2) données par le fournisseur sont très voisines, cet effet catalytique est inattendu.

Il pourrait être dû soit à une différence de composition élémentaire non déterminée par le fournisseur soit à une erreur de manipulation de notre part ayant conduit au dépôt d'un composé catalytique à la surface du SAS lors de son broyage .

### **IV.6.3 LES CHARBONS DE BOIS**

Les expériences ont été effectuées avec deux charbons de bois d'origine différente: du charbon d'écorce de pin et du charbon de bois de hêtre.

Les résultats expérimentaux sont représentés sur les figures IV.3 et IV.4.

La figure IV.3 représente les courbes de l'évolution du temps de pyrolyse totale des goudrons en fonction de la température:

- pour du charbon d'écorce vierge dont la surface spécifique est de  $60$  m<sup>2</sup>/g (pour chaque point expérimental un nouvel échantillon de charbon a été utilisé)
- pour du charbon d'écorce qui a été activé par une gazéification partielle d'une 1/2 heure à  $900^\circ\text{C}$ , dans le gaz de pyrolyse des écorces (nous ne connaissons pas la surface spécifique de ce charbon)
- pour un charbon prélevé dans le gazogène du CEMAGREF (cf.IV.1.3) dont la surface spécifique est de  $700$ m<sup>2</sup>/g.

Cette figure comprend également la courbe obtenue pour la dolomie décarbonatée.

On peut remarquer que le charbon du CEMAGREF présente une meilleure activité catalytique que la dolomie décarbonatée. En fonction de ce que nous avons déjà mentionné au § IV.6.1, ceci est à attribuer à la grande surface spécifique du charbon du CEMAGREF par rapport à celle de la dolomie décarbonatée (rapport de 35).

Les différences entre les courbes obtenues pour le charbon d'écorces de pin vierge non activé et le charbon du CEMAGREF peuvent s'expliquer en 1<sup>ère</sup> approximation par la différence de leurs surfaces spécifiques respectives (rapport de 11).

Enfin la position de la courbe du charbon d'écorces activé sous celle du charbon non activé rend compte d'une augmentation de l'activité catalytique qui peut également être due à une plus grande surface spécifique causée par la gazéification.

La figure IV.4 représente l'évolution du temps de pyrolyse totale des goudrons en fonction de la température du lit catalytique pour le charbon CEMAGREF vierge c'est à dire utilisé pour la 1<sup>ère</sup> fois (courbe du bas) et le charbon CEMAGREF sale c'est à dire après une utilisation prolongée à chaque température (courbe du haut). L'augmentation de la valeur du temps de pyrolyse totale des goudrons consécutive à cette utilisation prolongée pour les températures les plus basses de charbon, peut s'expliquer par une diminution de sa surface active qui serait provoquée par le bouchage des pores les plus fins, par un dépôt de carbone dû à la pyrolyse.

On peut remarquer qu'aux hautes températures ( $T > 800^{\circ}\text{C}$ ), les points de ces deux courbes tendent à se confondre, tout se passe alors comme si la surface des deux échantillons restait identique c'est à dire n'était plus empoisonnée par le dépôt de carbone. Cette absence d'empoisonnement pourrait provenir de la combustion du carbone issu de la réaction de pyrolyse dans  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  contenus dans les gaz de pyrolyse des écorces.

condition opératoire	$k_v = \frac{A_v}{v} \exp(-E_c/RT)$ (mol/s.m <sup>3</sup> )	$E_c$ (kj/mol.k)	$A_s$ (mol/s.m <sup>2</sup> )
charbon d'écorces	$44,46 \pm 1,3 \exp(-4500 \pm 320/T)$	$37 \pm 2,3$	$0,479 \pm 0,014$
charbon d'écorces activées	$66 \pm 2,1 \exp(-4500 \pm 320/T)$	$37 \pm 2,3$	
CEMAGREF "propre"	$1500 \pm 103 \exp(-4700 \pm 360/T)$	$39 \pm 2,9$	1,38
CEMAGREF "sale"	$760 \pm 41 \exp(-4600 \pm 360/T)$	$38 \pm 3$	

TABLEAU IV.6.4 : constantes cinétiques de la réaction de pyrolyse des goudrons en présence de charbon de bois.

A partir de ces courbes nous avons calculé les paramètres cinétiques (énergie d'activation et facteurs préexponentiels  $A_v$  et  $A_s$ ) pour ces quatre échantillons. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau IV.6.4.

Il est surprenant de constater que les énergies d'activation de tous ces échantillons sont voisines. En effet, bien que la teneur en cendres des écorces soit supérieure à celle du bois (16), le charbon CEMAGREF a subi une gazéification plus poussée que le charbon d'écorce et devrait donc présenter un taux de recouvrement de sa surface par les cendres plus élevé. Consécutivement, l'énergie d'activation trouvée pour le charbon du CEMAGREF devrait être différente de celle du charbon d'écorce. La similitude constatée pourrait s'expliquer par des valeurs voisines des énergies d'activation de la réaction de pyrolyse des goudrons pour les sites actifs du charbon et pour les sites actifs des cendres.

On peut considérer que cette hypothèse est confirmée au moins pour le Ca et le Mg, puisque la dolomie qui se compose de ces deux éléments présente une énergie d'activation de 40 kJ/mol.K, valeur proche de celle des charbons (38 kJ/mol.K).

Le tableau IV.6.4 indique également les valeurs des facteurs préexponentiels  $A_s$  pour le charbon d'écorce vierge et le charbon du CEMAGREF vierge. Ces valeurs ont été calculées en utilisant la relation explicitée au §III.1.3 soit  $A_s = A_v * (D_c - D_a) / D_a D_c$ .

**REMARQUE:** les deux matériaux étant de granulométrie identique et de même nature, les valeurs de  $D_c$  seront identiques et celles de  $D_a$  très voisines.

Le  $A_s$  du charbon CEMAGREF vierge est 2,9 fois supérieur à celui du charbon d'écorce vierge. Si leurs surfaces étaient constituées des mêmes types de sites actifs, la valeur de  $A_s$  pour ces deux charbons devrait être égale: le résultat obtenu indique la présence sur CEMAGREF vierge d'un type de sites actifs différents ou de sites actifs identiques mais en quantité plus importante que sur le charbon d'écorce vierge. Ce type de sites actifs ne peut provenir que des cendres qui sont en proportion plus importante sur le charbon du CEMAGREF que sur celui d'écorce.

#### **IV.6.4 LES MINÉRAUX NATURELS**

La figure IV.5 rassemble les résultats obtenus pour l'étude de la pyrolyse des goudrons en fonction de la température et au contact des différents minéraux naturels décrits au § IV.1.4, de dolomie décarbonatée et recarbonatée. Ils permettent de comparer les efficacités catalytiques de ces produits (les résultats de la kaolinite n'ont pas été reportés sur cette figure pour des raisons de clarté, la courbe se superposant à celles de la wollastonite et de la néphéline).

On peut constater sur cette figure que la dolomie reste le meilleur catalyseur de la pyrolyse des goudrons par rapport à l'ensemble des minéraux naturels testés dans ce travail même si son utilisation dans un procédé industriel la recarbonatatera partiellement.

Si l'on compare maintenant les minéraux naturels entre eux, on remarque que la bentonite présente la meilleure efficacité catalytique, ce qui justifie le choix de l'industrie pétrolière.

Le tableau IV.6.5 rassemble, pour ces différents minéraux, les teneurs des principaux éléments qui sont susceptibles d'avoir une action dans la réaction de pyrolyse des goudrons ainsi que les constantes cinétiques de cette réaction.

composé	teneur en K <sub>2</sub> O % molaire	teneur en Na <sub>2</sub> O % molaire	teneur en CaO % molaire	énergie d'activation kj/mol.K	facteur A s mol/s.m <sup>2</sup>
mica	6,5	0	0	25 ± 2	1,3 ± 0,12
néphéline	11	3,5	0	30 ± 4,8	4,7 ± 0,3
bentonite	0	3,3	0	39 ± 3,1	12,6 ± 0,7
kaolinite	1,3	0	0	43,2 ± 3,8	19,5 ± 2,18
wollastonite	0	0	47,1	35 ± 2,2	5,4 ± 0,34
dolomie	0	0	63	39,9 ± 1,5	17 ± 0,17

TABLEAU IV.6.5 : composition en K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, CaO, énergie d'activation et facteur préexponentiel A s pour les minéraux naturels et pour la dolomie à moitié recarbonatée.

On peut constater l'existence d'une relation approximative entre la teneur en alcalins et la valeur de l'énergie d'activation de la réaction de pyrolyse des goudrons : cette dernière est d'autant plus basse que la teneur en alcalin est élevée,  $K_2O$  semblant avoir l'influence la plus importante.

En ce qui concerne la wollastonite et la dolomie, on pourrait s'attendre à des valeurs des énergies d'activation très proches puisqu'elles sont constituées principalement toutes deux de  $CaO$  associé respectivement à du  $SiO_2$  ou du  $MgO$  dont nous avons déjà montré la faible efficacité catalytique. La petite différence constatée pourrait s'expliquer par la présence dans la wollastonite d'éléments en faible quantité (tels  $NiO$ ,  $Fe_2O_3$  etc... dont la teneur maximale est de 1,8 %molaire) qui agiraient sur la cinétique de pyrolyse des goudrons alors que la dolomie est beaucoup plus pure.

Le facteur de fréquence  $A_s$ , qui caractérise le nombre de sites actifs par unité de surface, est environ 3 fois plus élevé pour la dolomie que pour la wollastonite alors que le rapport de leur teneur en  $CaO$  n'est que de 1,34. Si l'on fait abstraction de la faible quantité d'éléments minéraux contenus dans la wollastonite (qui seraient responsables de la petite différence d'énergie d'activation trouvée), l'explication peut en être trouvée dans les expériences effectuées sur le comportement de la dolomie aux cours de cycles successifs de décarbonatation - recarbonatation (11). En effet ces expériences nous ont permis de mettre en évidence un phénomène de migration des atomes de  $Ca$  vers la surface de la dolomie dès les premiers cycles. Ainsi le nombre de sites actifs constitués par les atomes de  $Ca$  par unité de surface, sera nettement plus important pour la dolomie ayant subi une première décarbonatation que pour la wollastonite où le  $CaO$  est piégé dans le réseau de silice.

Pour les autres minéraux testés, les valeurs des facteurs  $A_s$ , ne semblent pas a priori varier de façon cohérente d'un composé à l'autre. Deux explications sont envisageables:

- La présence de deux éléments alcalins différents et leur mode de dispersion dans les structures cristallographiques peuvent conduire à une variation importante de la concentration superficielle en sites actifs.

- Nous avons constaté, après chacune de nos expériences, que les particules constituant ces minéraux fusionnaient, induisant une diminution de leurs surfaces spécifiques non mesurée. Cette fusion est due à la présence simultanée dans ces minéraux d'oxydes basiques et acides pouvant donner des composés à bas point de fusion.

## IV.7 LE POUVOIR CALORIFIQUE INFÉRIEUR DES GAZ

Nous avons calculé, à partir de leur composition, les valeurs du PCI des gaz obtenus pour la pyrolyse des goudrons au contact de tous les solides étudiés, elles sont rassemblées dans le tableau IV.7.1.

condition opératoire	600 °C	700 °C	800 °C	900 °C
homogène		15,06 Mj/Nm <sup>3</sup>	15,8 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,8 Mj/Nm <sup>3</sup>
sable	15,2 Mj/Nm <sup>3</sup>	15,8 Mj/Nm <sup>3</sup>	15 Mj/Nm <sup>3</sup>	14 Mj/Nm <sup>3</sup>
zéosil		15 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,5 Mj/Nm <sup>3</sup>	12,8 Mj/Nm <sup>3</sup>
SCS	15,2 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,5 Mj/Nm <sup>3</sup>	13 Mj/Nm <sup>3</sup>	
SAS	14,8 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,4 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,5 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,3 Mj/Nm <sup>3</sup>
bentonite	14,2 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,6 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,4 Mj/Nm <sup>3</sup>	13 Mj/Nm <sup>3</sup>
wollastonite	14,3 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,7 Mj/Nm <sup>3</sup>	14 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,4 Mj/Nm <sup>3</sup>
kaolinite	14,6 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,7 Mj/Nm <sup>3</sup>	14 MJ/Nm <sup>3</sup>	12,8 Mj/Nm <sup>3</sup>
mica	14,7 Mj/Nm <sup>3</sup>	15,1 Mj/Nm <sup>3</sup>	13 Mj/Nm <sup>3</sup>	12,8 Mj/Nm <sup>3</sup>
néphéline	14,8 Mj/Nm <sup>3</sup>	15,2 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,6 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,7 Mj/Nm <sup>3</sup>
dol recarb	14,9 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,5 Mj/Nm <sup>3</sup>	13 Mj/Nm <sup>3</sup>	
dol décarb	17,6 Mj/ Nm <sup>3</sup>	16 Mj/Nm <sup>3</sup>	14,7 Mj/Nm <sup>3</sup>	
char	13,1 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,3 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,9 Mj/Nm <sup>3</sup>	13,2 Mj/Nm <sup>3</sup>

TABLEAU IV.7.1 : pouvoir calorifique inférieur des gaz issus de la pyrolyse de goudrons en fonction de la température du réacteur pour toutes nos conditions opératoires.

**REMARQUE:** ces valeurs sont plus faible que celles trouvées sur l'unité pilote de Châlons (17 à 18 Mj/Nm<sup>3</sup>) en raison de l'acier de notre réacteur qui catalyse la destruction des hydrocarbures.

On peut constater que les PCI obtenus au contact des différents solides sont inférieurs à ceux de la phase homogène sauf pour la dolomie décarbonatée dans son domaine d'absorption du  $\text{CO}_2$ .

Pour le charbon de bois, le PCI du gaz obtenu est particulièrement faible en raison d'une teneur en  $\text{CO}_2$  plus élevée qu'avec les autres solides due à des réactions mettant en jeu le carbone et aboutissant à la formation de  $\text{CO}_2$ .

#### **IV.8 ETUDE DU COMPORTEMENT DE LA DOLOMIE AU COURS DE CYCLES SUCCESSIFS DE CARBONATATION-DECARBONATATION**

Nous avons vu dans les paragraphes précédents que la dolomie décarbonatée avait une action importante sur la cinétique de pyrolyse des goudrons.

Pendant son utilisation, elle peut selon sa température piéger tout ou partie du  $\text{CO}_2$  contenu dans les gaz produits; dans le cadre de son utilisation prolongée dans un procédé industriel de pyrolyse gazéification du bois, il sera donc nécessaire de la régénérer pour assurer un rendement constant et optimal à la réaction de pyrolyse des goudrons.

Afin de calculer les paramètres de fonctionnement d'un procédé fonctionnant avec de la dolomie, nous avons étudié l'équilibre, dolomie décarbonatée, dolomie recarbonatée,  $\text{CO}_2$ .

L'opération de régénération de la dolomie décarbonatée devant se renouveler périodiquement, nous avons ensuite évalué la quantité de  $\text{CO}_2$  qu'elle peut reprendre au cours de cycles successifs de carbonatation - décarbonatation (CCD).

Nous avons finalement examiné l'action de ces CCD sur la structure cristallographique de la dolomie.

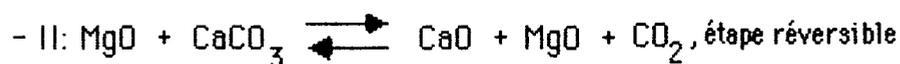
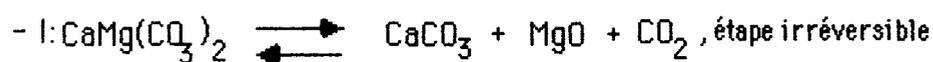
#### IV.8.1 ETUDE DE L'EQUILIBRE DOLOMIE DECARBONATEE DOLOMIE RECARBONATEE CO<sub>2</sub>

Nous avons tout d'abord étudié l'action de la température et de la pression partielle de CO<sub>2</sub> sur la décomposition de la dolomie brute.

Dans la bibliographie, il existe des résultats contradictoires à ce sujet (25,33) d'après MITCHELL, la dolomie aurait une pression partielle de dissociation (Pd) intermédiaire entre celle de la calcite (Pc) et de la magnésite (Pm). Ceci suggère que la dolomie est un composé bien défini et que sa dissociation thermique s'écrit :



Ces résultats sont contredits par ceux de SHWOB {10} qui tendraient à prouver que la réaction de décomposition de la dolomie se fait en deux étapes bien définies selon le mécanisme :



correspondant à la décarbonatation de la calcite.

En utilisant la balance Sartorius 4102 (cf. II.3.3.3), nous avons étudié la perte de poids d'échantillons de dolomie brute portés à 830 °C sous courant d'He pur. Les résultats sont portés sur la figure IV.6, les courbes 1 et 2 (débit d'He respectif de 28,2 et 100 ml/mn) sont composées de deux portions distinctes:

- au début de la réaction de décarbonatation (perte de poids inférieure à 180 mg de CO<sub>2</sub>/g de dolomie), les deux courbes sont superposées. Cela signifie qu'à une température donnée, le débit d'He n'a pas d'influence sur la vitesse de perte de CO<sub>2</sub>. La réaction correspondante ne serait donc pas sensible à la pression de CO<sub>2</sub>, il s'agirait d'une réaction non équilibrée.

- lorsque la perte de poids excède 180 mg de CO<sub>2</sub> /g de dolomie, les courbes 1 et 2 de la figure IV.6 sont alors très différentes. On remarque en effet que, plus le flux d'He est important, plus la vitesse de perte de CO<sub>2</sub> augmente; ceci tend à montrer qu'il existe une pression partielle de CO<sub>2</sub> en équilibre avec la dolomie et qu'en conséquence plus le flux d'He est important, plus la dolomie doit perdre de CO<sub>2</sub> par unité de temps pour maintenir à sa surface une pression partielle de CO<sub>2</sub> constante.

Au cours d'une troisième expérience (cf. figure IV.6 courbe 3) nous avons chauffé la dolomie à 800°C sous un courant de CO<sub>2</sub> de 100 cc/mn: la perte de CO<sub>2</sub> s'arrête lorsque la dolomie a perdu environ 180 mg de CO<sub>2</sub> /g de dolomie, ceci correspond à la masse de CO<sub>2</sub> perdue dans les expériences précédentes lorsque nous avons constaté le changement de pente des courbes 1 et 2.

Dans cette expérience, si le courant de CO<sub>2</sub> est maintenu la dolomie ne perd plus de masse, par contre un balayage avec de l'He pur provoque le départ du reste du CO<sub>2</sub> qu'elle contient (cf. figure IV.6 courbe 3').

Dans ces trois expériences, la 1<sup>ère</sup> partie des courbes correspond à une perte de masse de 39% de la masse totale de  $\text{CO}_2$  initialement contenue dans la dolomie, ce qui correspond à la proportion molaire de  $\text{MgCO}_3$  qu'elle contient (cf. IV.1.1).

Ces résultats, en accords avec ceux de SHWOB, sont en faveur d'une décomposition de la dolomie en deux étapes: une première étape qui correspond à la décomposition irréversible de l'édifice dolomitique en  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgO}$ ; une deuxième qui serait la réaction réversible de décarbonatation du  $\text{CaCO}_3$ .

REMARQUE: dès que le  $\text{MgCO}_3$  contenu dans la dolomie est décomposé, la dolomite contenue dans la dolomie cesse d'exister, les produits obtenus sont alors des mélanges de  $\text{MgO} + \text{CaCO}_3$  (que nous appelons dolomie recarbonatée ou dc) ou de  $\text{MgO} + \text{CaO}$  ( que nous appelons dolomie décarbonatée ou dd).

A partir de ces résultats on peut penser que l'équilibre  $\text{dc} \rightleftharpoons \text{dd} + \text{CO}_2$  est identique

à l'équilibre de carbonatation du  $\text{CaCO}_3$  soit:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$

L'étude de l'équilibre de décarbonatation de la dolomie brute a été réalisé au moyen de l'appareil décrit en II.3.3.

L'échantillon de dolomie, porté à la température désirée, est balayé par un mélange de  $\text{CO}_2$  et d'He à différents débits, l'analyse du gaz sortant du réacteur nous a permis de tracer la courbe pression de  $\text{CO}_2$  en fonction de la température de la réaction (cf. fig.IV.7).

Les points expérimentaux de cette figure ont été obtenus selon deux modes opératoires différents:

- étude de la décarbonatation d'échantillons de dolomie brute sous courant d'He pur à différentes températures.

- étude du comportement d'un échantillon de dolomie soumis à une pression de  $\text{CO}_2$  supérieure à celle donnée par l'équilibre:  $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

Dans le tableau IV.8.1 sont reportés les teneurs en  $\text{CO}_2$  dans le gaz sortant du réacteur au cours du temps pour une température de  $800^\circ\text{C}$ , il montre qu'après la décomposition du  $\text{MgCO}_3$ , la teneur des gaz en  $\text{CO}_2$  demeure quasiment constante jusqu'à la décarbonatation totale de la dolomie.

temps (mn)	0	3	6	9	12	15	18	/	69	72	75	78	81
$\text{PCO}_2$ (mmHg)	0	167	392	702	428	214	87	/	87	85	70	50	8

TABLEAU IV.8.1: Evolution au cours du temps (mn) de la pression de  $\text{CO}_2$  (mm Hg) sortant du réacteur de décomposition de la dolomie, à la température de  $800^\circ\text{C}$ .

Dans le tableau IV.8.2 nous avons reporté la pression de  $\text{CO}_2$  sortant du réacteur lorsque le débit d'He y entrant varie de 18,6 à 483 Ncc/mn à la température de  $700^\circ\text{C}$ ; il met en évidence l'indépendance de la pression de  $\text{CO}_2$  sortant du réacteur par rapport au débit d'He.

débit d'He (Ncc/mn)	18,6	39,6	125	370	483
$\text{PCO}_2$ sortant du réacteur (mm Hg)	11,5	11,5	11,5	11,5	11,5

TABLEAU IV.8.2: Evolution de la pression de  $\text{CO}_2$  (mm Hg) sortant du réacteur en fonction du débit d'He y entrant (température de  $708^\circ\text{C}$ ).

Dans le tableau IV.8.3 nous avons reporté pour la température de  $763^\circ\text{C}$  la pression de  $\text{CO}_2$  du gaz sortant du réacteur en fonction d'une part du temps et d'autre part du débit de gaz y entrant ( $\% \text{CO}_2$  initial = 30%). Ce tableau montre que lors des recarbonatations, la pression de  $\text{CO}_2$  demeure constante au cours du temps, quand le débit total de gaz qui entre dans le réacteur varie de 20 à 465 Ncc/mn, sauf lorsque la dolomie est presque totalement recarbonatée. La valeur obtenue pour pression de  $\text{CO}_2$  est identique à celle obtenue lors des décarbonatations (figure IV.7).

temps (mn)	0	3	27	30	33	36
PCO <sub>2</sub> sortant du réacteur (mm Hg)	52,5	52,5	52,5	70	150	220
débit de gaz entrant dans le réacteur	23	71	165	240	310	465
PCO <sub>2</sub> sortant du réacteur (mm Hg)	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5	52,5

TABLEAU IV.8.3: Evolution de la pression de CO<sub>2</sub> (mm Hg) sortant du réacteur à la température de 763°C en fonction du temps en mn et du débit de gaz entrant dans le réacteur (%CO<sub>2</sub> à l'entrée du réacteur = 30%).

Sur la figure IV.7 nous avons ajouté la courbe de dissociation de la calcite obtenue à partir des résultats de JOHNSTON'S (21), nous constatons que nos points expérimentaux sont très proches de cette courbe.

Ces résultats montrent que la dolomie se comporte comme de la calcite pure en ce qui concerne les équilibres thermodynamiques avec le CO<sub>2</sub>.

Dans la gamme de températures et de débits utilisés, nous constatons que la vitesse d'obtention de l'équilibre  $dd, dc, CO_2$  est suffisante pour fixer la tension de  $CO_2$  à sa valeur d'équilibre dans notre réacteur. Ce point est intéressant dans le cas de l'utilisation de la dolomie dans un procédé industriel. En effet si l'on utilise deux réacteurs plein de dolomie, la vitesse de régénération de l'un peut toujours être ajustée (en réglant le débit de gaz de régénération) avec la durée de vie de l'autre assurant ainsi une opération continue.

#### **IV.8.2 EVOLUTION DE LA CAPACITE DE LA DOLOMIE A PIEGER LE CO2**

Ces expériences ont été menées avec la thermobalance décrite au paragraphe II.3.3.1.

A un échantillon de dolomie balayé constamment par un flux de He/ $CO_2$  à 20% de  $CO_2$  nous avons fait subir 100 CCD en opérant les carbonatations à 720°C et les décarbonatations à 820°C. La courbe représentant l'évolution du taux de recarbonatation  $\tau_r$  (cf.II.3.3.2) au cours des CCD successifs est portée en figure IV.8.

Nous remarquons une décroissance de la quantité de  $CO_2$  repris par la dolomie au cours des CCD; après les 30 premiers CCD, la dolomie a perdu 60% de sa capacité initiale à piéger le  $CO_2$  alors que pour les 70 CCD suivants, elle n'en perd que 17% ce qui confère au 100<sup>ème</sup> CCD un  $\tau_r$  de 23%.

Nous avons ensuite examiné, en suivant l'évolution de  $\tau_r$  jusqu'à 30 CCD, l'influence de la granulométrie de la dolomie sur sa capacité à reprendre du  $\text{CO}_2$ , en travaillant à température constante mais à flux gazeux de composition variable (He pur pour les décarbonatations,  $\text{CO}_2$  pur pour les recarbonatations). Les résultats obtenus pour de la dolomie à 3 granulométries différentes et pour de la calcite pure à 2 granulométries sont reportés en figure IV.9.

Cette étude ne montre pas d'influence notable de la granulométrie sur la quantité de  $\text{CO}_2$  reprise au cours des CCD. Mais nous pouvons remarquer que la dolomie se comporte à cet égard comme la calcite pure, excepté que la décroissance de  $\tau_r$  est plus lente pour la dolomie que pour la calcite. Nous pensons que ceci est dû à la présence des molécules de MgO de la dolomie. De ce fait, la dolomie qui contient initialement 23,9 g de  $\text{CO}_2$  sous forme de  $\text{CaCO}_3$  pour 100g de dolomie brute, peut piéger au bout de quelques cycles plus de  $\text{CO}_2$  que la calcite (cf. figure IV.10) qui contient 44 g de  $\text{CO}_2$  pour 100 g de calcite.

### **IV.8.3 CHANGEMENTS STRUCTURAUX DE LA DOLOMIE AU COURS DES CCD**

Cette étude a été faite en utilisant plusieurs techniques de caractérisation microscopique de la matière.

Nous avons examiné au moyen de l'appareil de mesure des surfaces spécifiques décrit en II.2 l'action des CCD sur l'étendue et la qualité de la surface de la dolomie, ces données étant essentielles en catalyse hétérogène.

Puis nous nous sommes attachés à examiner au microscope électronique à balayage (MEB), à la microsonde électronique de Castaing et aux rayons X, des échantillons de dolomie décarbonatée ayant subi un nombre de CCD variable.

#### **IV.8.3.1 Analyse de la surface de la dolomie au "BET"**

Notre appareil nous permet de déterminer des isothermes d'adsorption de Kr sur la surface de nos échantillons (cf. II.2.2.3).

Après dégazage de nos échantillons comme décrit au paragraphe II.2.2.1, nous avons trouvé que la dolomie brute a une surface spécifique de  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  tandis que la dolomie décarbonatée à  $890^\circ\text{C}$  atteint une surface de  $11,8 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Ces chiffres peuvent cependant varier en fonction des conditions expérimentales ainsi HAUL (17) a montré que la surface spécifique des échantillons de dolomie décarbonatée est d'autant plus petite que la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , la vitesse de chauffe et la température finale de décarbonatation sont élevées. C'est ainsi que nous avons trouvé des surfaces spécifiques pouvant varier de  $11,8 \text{ m}^2/\text{g}$  à  $23 \text{ m}^2/\text{g}$  selon le mode de opératoire adopté pour la première décarbonation.

REMARQUE: toutes nos surfaces spécifiques sont exprimées par unité de masse de dolomie décarbonatée, cette unité caractérisant la même quantité de dd ou de dc.

L'influence du nombre des CCD sur la valeur de la surface spécifique de la dolomie est résumée dans le tableau IV.8.5: plus le nombre de CCD augmente, plus la surface spécifique de la dolomie diminue.

nombre de CCD	5	30	100
aire spécifique m <sup>2</sup> /g de DD	15,32	13	8,22

TABLEAU IV.8.5 : surface spécifique de dolomie décarbonatée en m<sup>2</sup>/g de DD, en fonction du nombre de CCD.

La figure IV.11 montre l'influence du taux de recarbonatation d'un échantillon de dolomie décarbonatée, sur sa surface spécifique. Nous constatons qu'au cours de la recarbonatation, la surface spécifique de la dolomie décroît quasi linéairement quand son taux de recarbonatation croît. Ainsi dans un réacteur de dégoudronnage qui contiendrait de la dolomie initialement décarbonatée, la vitesse de la réaction de décomposition des goudrons diminuera au cours du temps à cause de la diminution de surface générée par sa recarbonatation.

Un examen détaillé des isothermes obtenues après un nombre de CCD s'échelonnant de 0 à 100 montre que dès la première décarbonatation (cf. fig IV.12), les isothermes d'adsorption présentent un début de marche, dont la forme est de plus en plus marquée lorsque le nombre de CCD augmente. Cette marche indique la formation de faces cristallines (30, 38) sans défauts sur lesquelles peut avoir lieu des transitions de phase 2D dans le film adsorbé (37); plus les marches sont marquées, plus la surface présente un caractère homogène.

Dans notre cas (cf. fig IV.12), la dolomie brute ne présente pas de surface homogène car son isotherme d'adsorption est du type Langmuir (elle ne présente pas de marche). Dès la première décarbonatation apparaît l'ébauche d'une marche qui est de plus en plus marquée lorsque le nombre de CCD augmente (au maximum jusqu'à 30 CCD); ceci met en évidence une augmentation de l'homogénéité de la surface sur les 30 premiers cycles (courbes 4 et 5 confondues sur la figure IV.12).

La position de la marche en fonction du rapport  $P/P_0$  (pression partielle de gaz en équilibre avec la phase adsorbée/ sa pression de vapeur saturante) est caractéristique de la nature de surfaces homogènes (6, 38). Thermodynamiquement, il a été montré (35) que la DD ne pouvait être constituée que de cristaux bien individualisés de CaO et de MgO; la position des marches de nos isothermes doit donc être caractéristique soit de la surface de MgO soit de celle de CaO. Dans la littérature (6) nous avons trouvé que les cristaux de MgO donnaient lieu à des isothermes présentant une marche positionnée à  $P/P_0 = 8,3\%$ ; comme la marche de nos surfaces se place à  $P/P_0 = 3\%$ , elles ne peuvent pas être constituées de MgO.

Dans la figure IV.13, nous avons reporté les isothermes d'adsorption de Kr sur des échantillons de  $\text{CaCO}_3$  pur et de DD ayant subi 5 CCD. L'allure des isothermes est identique, avec en particulier la présence d'une marche positionnée dans les deux cas à  $P/P_0 = 3\%$ . Nous pouvons conclure que les surfaces homogènes de nos échantillons de dolomie décarbonatée sont probablement constituées par des cristaux de CaO. L'isotherme effectuée sur du CaO présente une marche plus marquée que celle correspondant à la dolomie décarbonatée: ceci confirme l'action néfaste de MgO sur la formation de surfaces homogènes de CaO.

L'action de la température sur des isothermes d'adsorption de Kr pour de la dolomie ayant subi 5 CCD est représentée sur la figure IV.14. Nous constatons que plus la température de décarbonatation augmente, plus la dolomie présente une surface homogène de CaO de grande dimension.

Le tableau IV.8.6 montre l'évolution de la grandeur de la surface spécifique d'échantillons de dolomie à 5 CCD en fonction de la température. On constate que plus la température à laquelle s'effectue ces cycles augmente, plus la surface spécifique de nos échantillons diminue.

température du réacteur	750°C	800°C	850°C
aire de la dolomie	16 m <sup>2</sup> /g	15,32 m <sup>2</sup> /g	14 m <sup>2</sup> /g

TABLEAU IV .8.6: Valeur de la surface d'échantillons de dolomie décarbonatée (m<sup>2</sup>/g) en fonction de la température des CCD.

L'étude de l'évolution de la surface de la dolomie au cours des CCD semble donc prouver que plus le nombre de CCD augmente, plus la surface de la dolomie devient homogène et l'on peut même préciser à partir de la position de la marche de nos isothermes que cette surface est constituée de CaO ce qui suggère qu'il y a une migration de molécules de CaO vers la surface de la DD pour y former une sorte de croûte.

#### **IV.8.3.2 Etude au microscope électronique à balayage**

L'analyse de la surface d'échantillons de dolomie décarbonatée au moyen de leurs isothermes d'adsorption de Kr a permis de mettre en évidence que dès la première décarbonatation, cette surface comportait des zones homogènes de CaO. Au moyen d'un MEB nous avons voulu voir s'il était possible de les mettre en évidence.

Nous présentons avec les photographies 1, 2, 3 et 4 des vues caractéristiques de la dolomie brute (photo 1) et de la dolomie décarbonatée à 5, 30 et 100 CCD 100 CCD qui correspondent respectivement aux photographies 2, 3 et 4.

REMARQUE: L'échantillon à 100 CCD a subi une trempe thermique.

La dolomie brute se présente comme un cristal bien défini à arêtes vives alors que la dolomie ayant subi un certain nombre de CCD a une forme d'autant moins nette (angles de moins en moins marqués) que le nombre de CCD augmente. La présence de fractures importantes délimitant des petites plaques sur la photo 4 est probablement due au refroidissement rapide de cet échantillon, en l'absence de ce choc thermique (photos 2 et 3), les échantillons présentent des lignes de fractures plus éparées.

On peut aussi remarquer sur la photo 4 un décollement des petites plaques par endroit, l'épaisseur de la portion décollée est évaluée à 1,5  $\mu\text{m}$  (photo 5).

Au moyen d'un spectromètre R-X à dispersion d'énergie, nous avons pu déterminer in situ que cette croûte est constituée de CaO pur alors que la surface sous-jacente est constituée de MgO et de CaO.

### IV.8.3.3 Analyse de la surface avec une microsonde

Cet appareil nous a permis de déterminer, sur des sections polies de particules de dolomie décarbonatée ayant subi un nombre différent de CCD, l'évolution de la composition molaire en Mg et Ca. Cette analyse a été effectuée sur la croûte, juste au-dessous de la croûte, à des distances de 1  $\mu\text{m}$  et d'au moins 10  $\mu\text{m}$  de celle-ci. Les résultats sont reportés dans le tableau IV.8.7.

distance nombre de CCD	croûte	bord	1 micron	centre
1	pas de croûte visible	1	1	1
5	pas de croûte visible	1,08	1	1
30	0,32	1,38	1,24	1
100	0,02	1.45	N.D	1

TABLEAU IV.8.7: rapport molaire Mg/Ca pour des échantillons de dolomie décarbonatée ayant subi 1, 5, 30, 100 CCD en fonction de la distance à leur surface.

La croûte est principalement constituée de Ca, la présence de Mg constatée pour l'échantillon à 30 CCD est probablement due à la faible épaisseur de la croûte par rapport au diamètre du faisceau ( $1\mu\text{m}$ ).

Sur le bord de la particule, le rapport molaire Mg/Ca croit de l'échantillon ayant subi 5 CCD à l'échantillon en ayant subi 100.

À  $1\mu\text{m}$  de la surface, l'échantillon à 5 CCD ne manifeste pas encore d'augmentation du rapport Mg/Ca, cet accroissement ne devenant net qu'à partir de l'échantillon ayant subi 30 CCD.

Au centre de la particule (distance supérieure à  $10\mu\text{m}$  de sa périphérie), le rapport Mg/Ca reste constamment égal à un.

Nous avons rassemblé sur la photo 6 les images R-X et les vues correspondant aux raies  $\text{Ca}_{K\alpha}$  et  $\text{Mg}_{K\alpha}$  pour ces échantillons. L'observation de ces photos confirme les résultats du tableau IV.8.7 c'est à dire la migration de molécules de CaO vers la surface des particules de dolomie au cours des CCD.

#### **IV.8.3.4 Analyse au moyen de clichés de diffraction de R-X**

Ces clichés confirment que la dolomie brute est constituée d'un cristal de dolomite contenant très peu de calcite (qui se présente sous la forme de raies très faibles).

La dolomie décarbonatée est constituée quant à elle d'un mélange de cristaux de MgO, CaO et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  montrant par là-même que le CaO, placé à la surface de la dolomie, s'hydrate rapidement.

La dolomie recarbonatée apparaît comme un mélange de cristaux de MgO,  $\text{CaCO}_3$  et présente (pour un grand nombre de CCD) de faibles raies élargies caractérisant la présence de microcristaux de CaO.

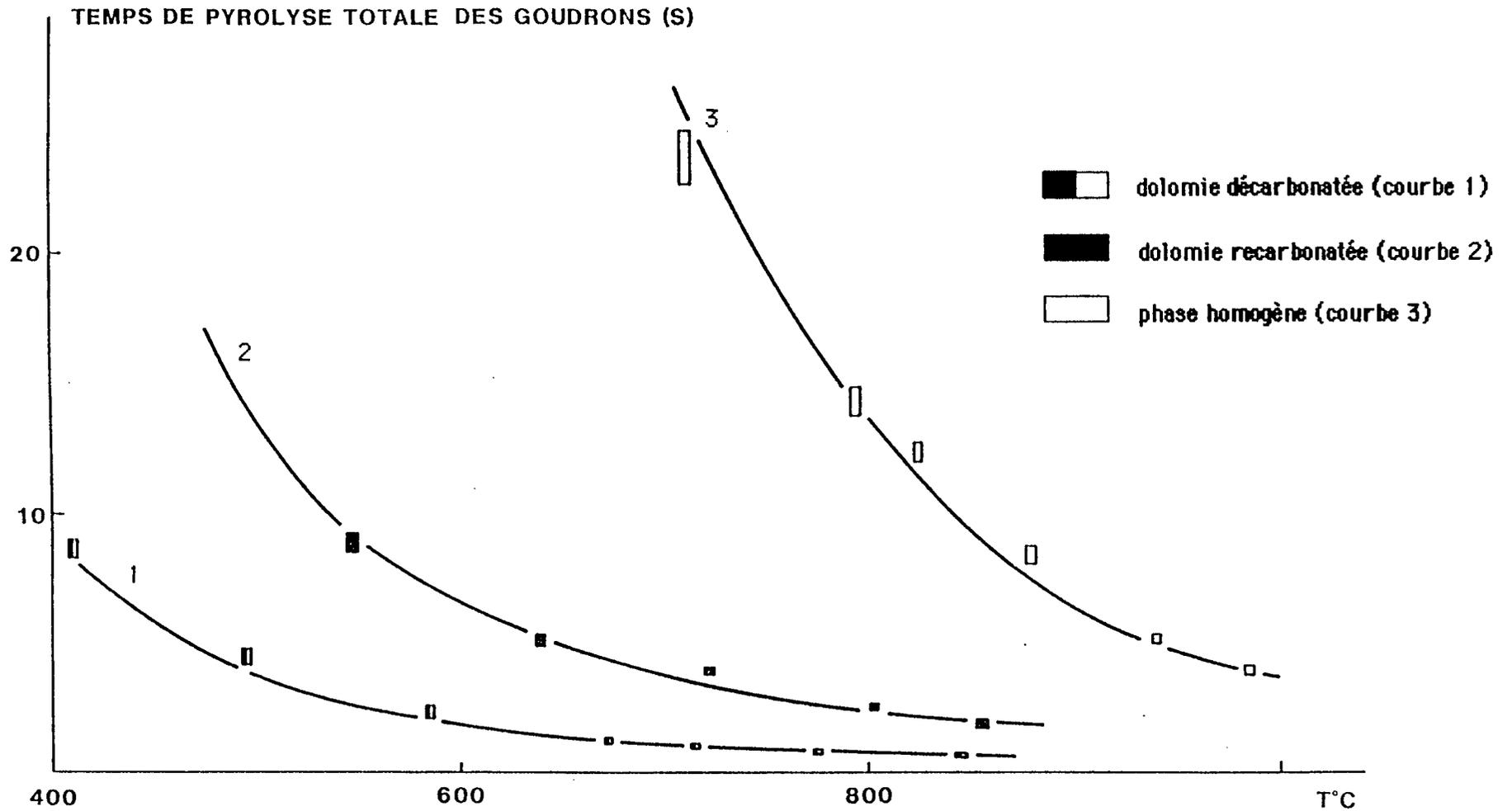


FIGURE IV.1: Evolution, en fonction de la température de la zone réactionnelle, du temps de pyrolyse totale des goudrons lorsque la réaction a lieu en présence de dolomie décarbonatée ou recarbonatée et en phase homogène. Tous les tracers des courbes sont déduits de l'équation III.1 (cf. III.1.3)

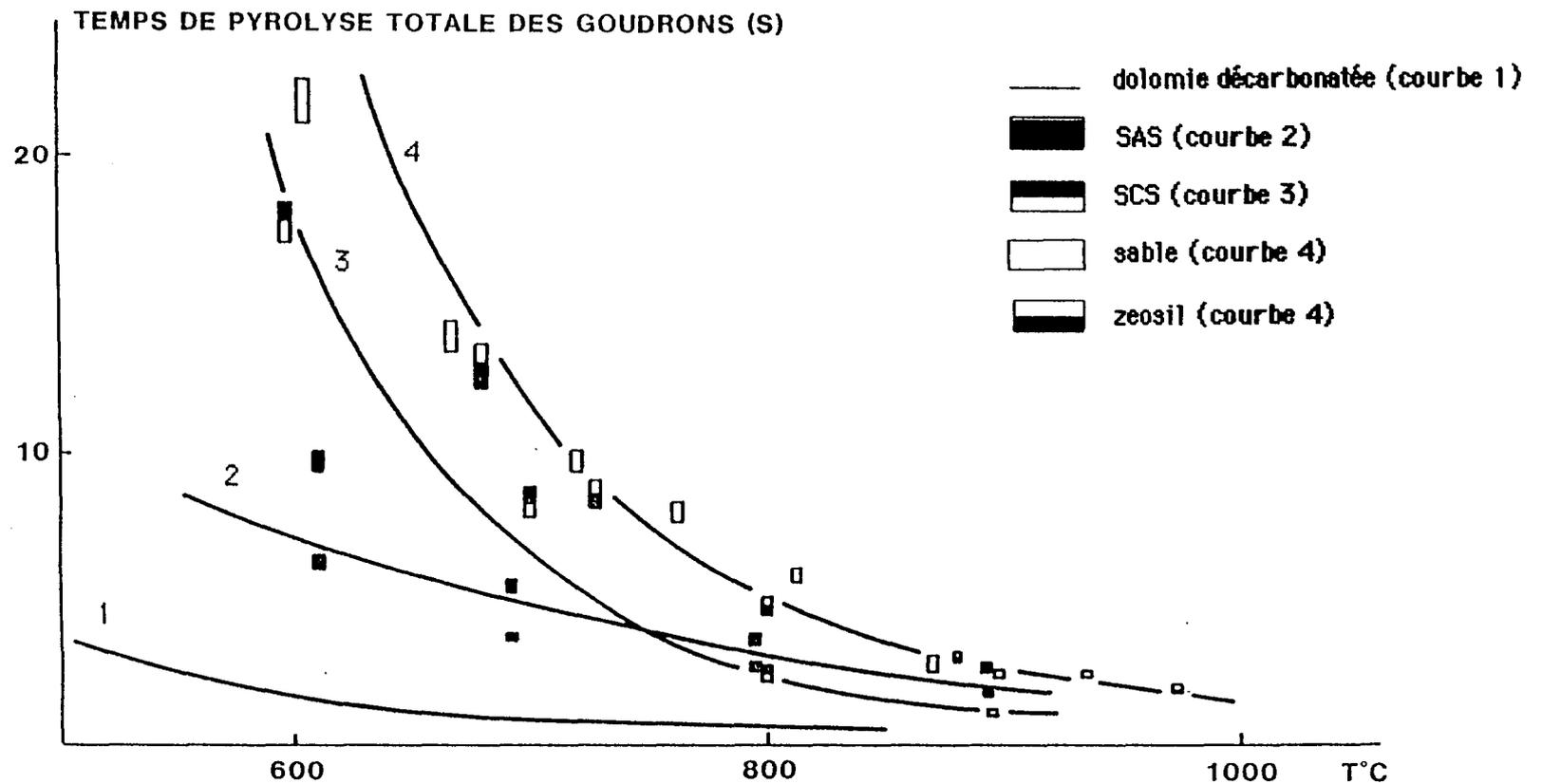


FIGURE IV.2: Evolution, en fonction de la température de la zone réactionnelle, du temps de pyrolyse totale des goudrons lorsque la réaction a lieu en présence de SAS, de SCS de sable ou de zeosil.

Tous les tracés des courbes sont déduits de l'équation III.1 (cf. III.4)

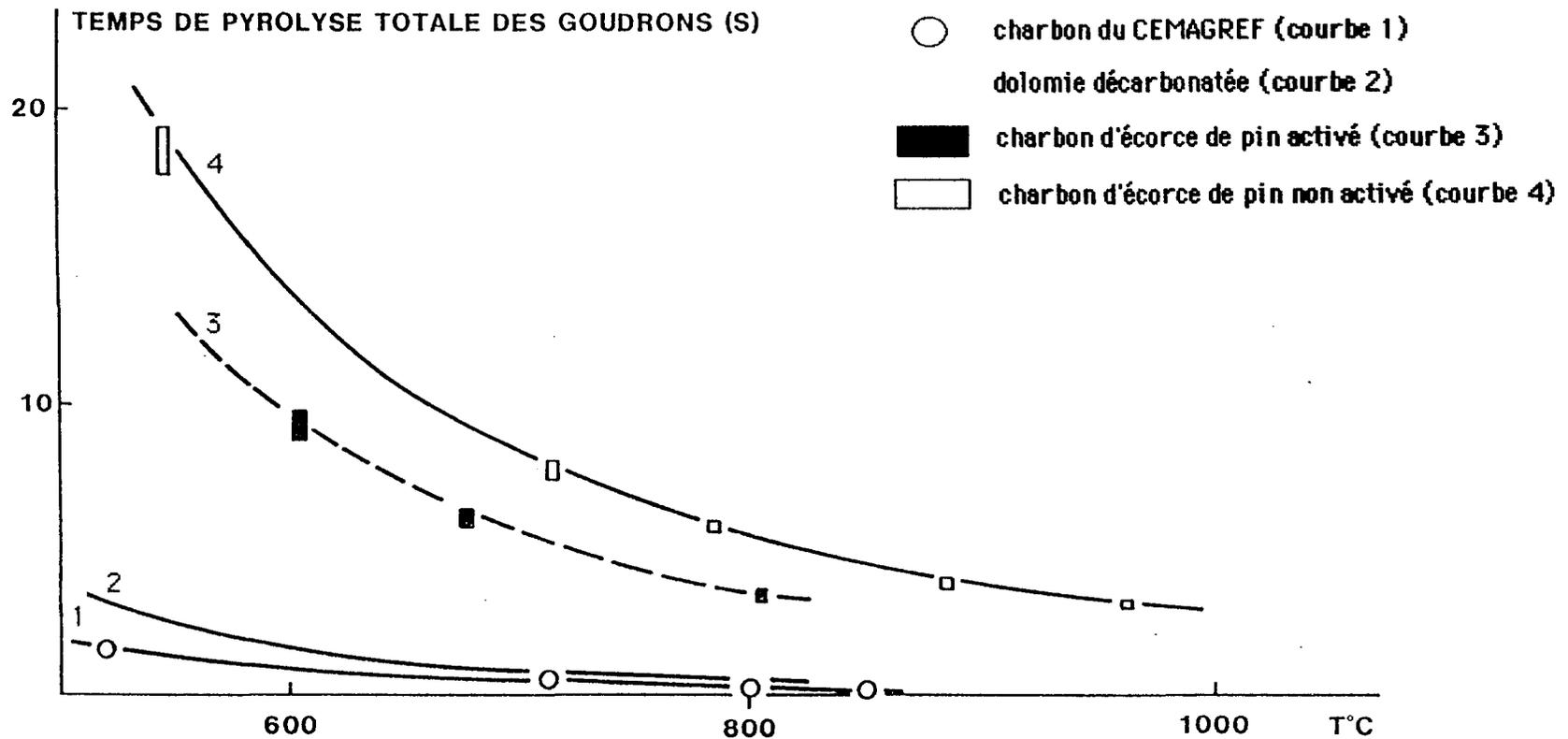


FIGURE IV.3: Evolution, en fonction de la température de la zone réactionnelle, du temps de pyrolyse totale des goudrons lorsque la réaction a lieu en présence de charbon de bois d'écorce de pin, ou du charbon de bois issu de l'appareil du CEMAGREF. Tous les tracés des courbes sont déduits de l'équation III.1 (cf. III.1.3).

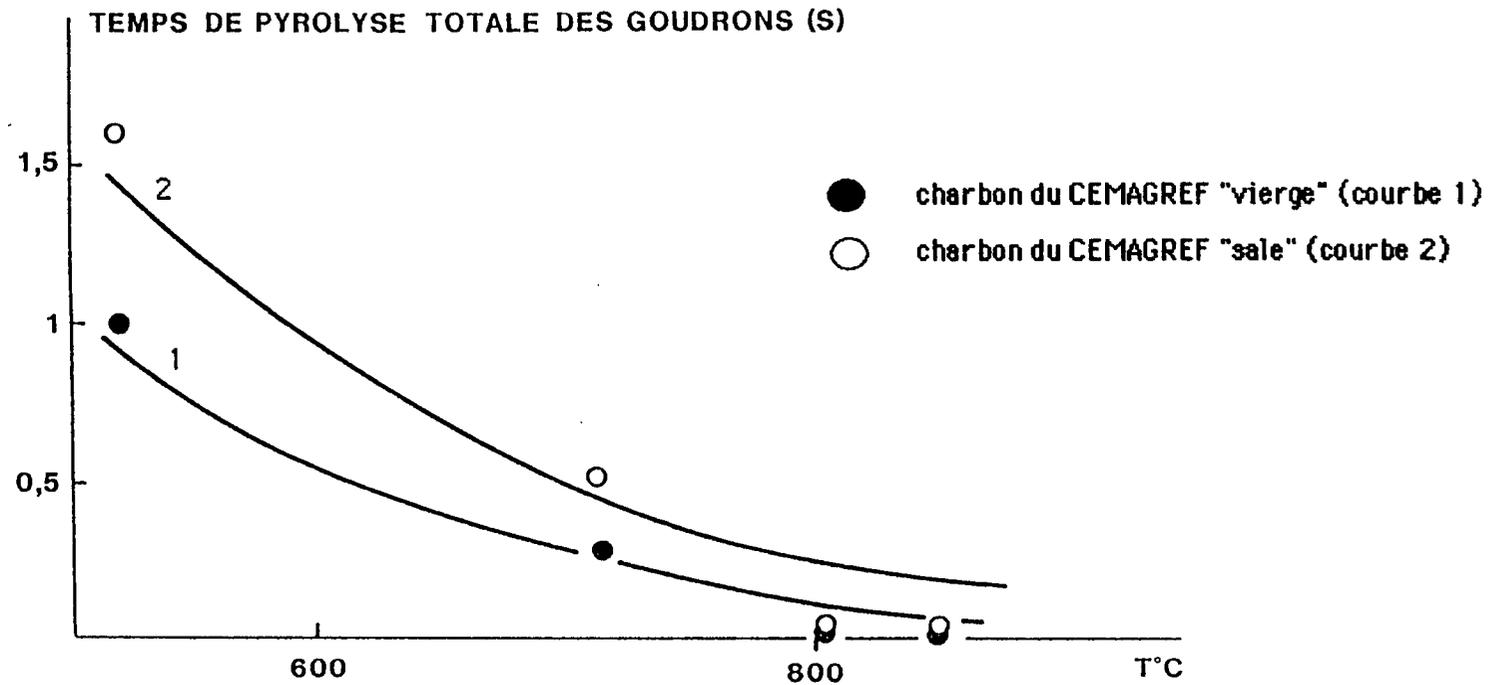


FIGURE IV.4: Mise en évidence de l'empoisonnement du charbon issu de l'appareil du CEMAGREF

Tous les tracés des courbes sont déduits de l'équation III.1 (cf. III.1.3).

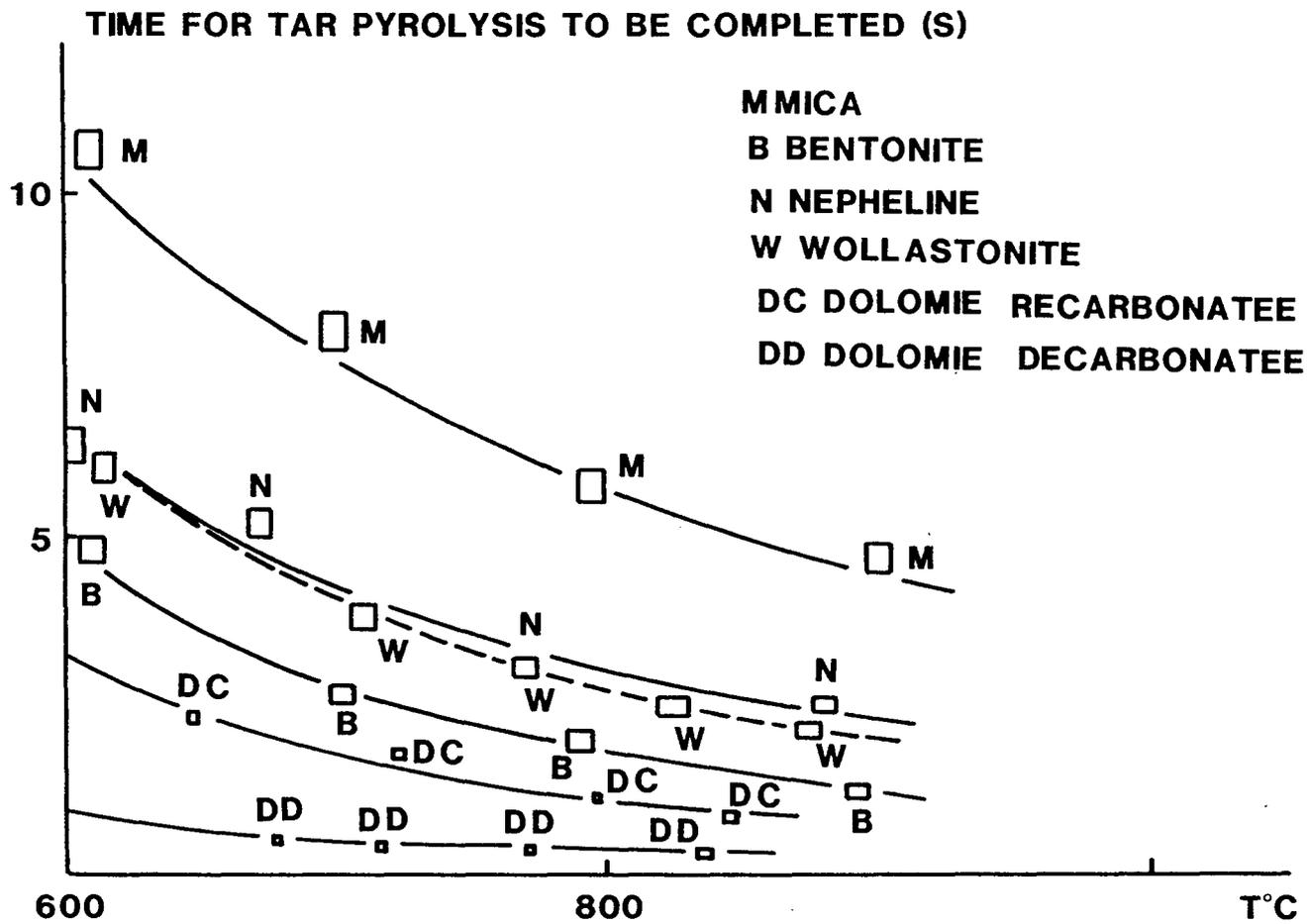


FIGURE IV.5: Evolution en fonction de la température de la zone réactionnelle, du temps de pyrolyse totale des goudrons lorsque la réaction a lieu en présence de mica, néphéline, wollastonite, bentonite et de dolomie décarbonatée. Tous les tracers des courbes sont déduits de l'équation III.1 (cf. III.1.3).

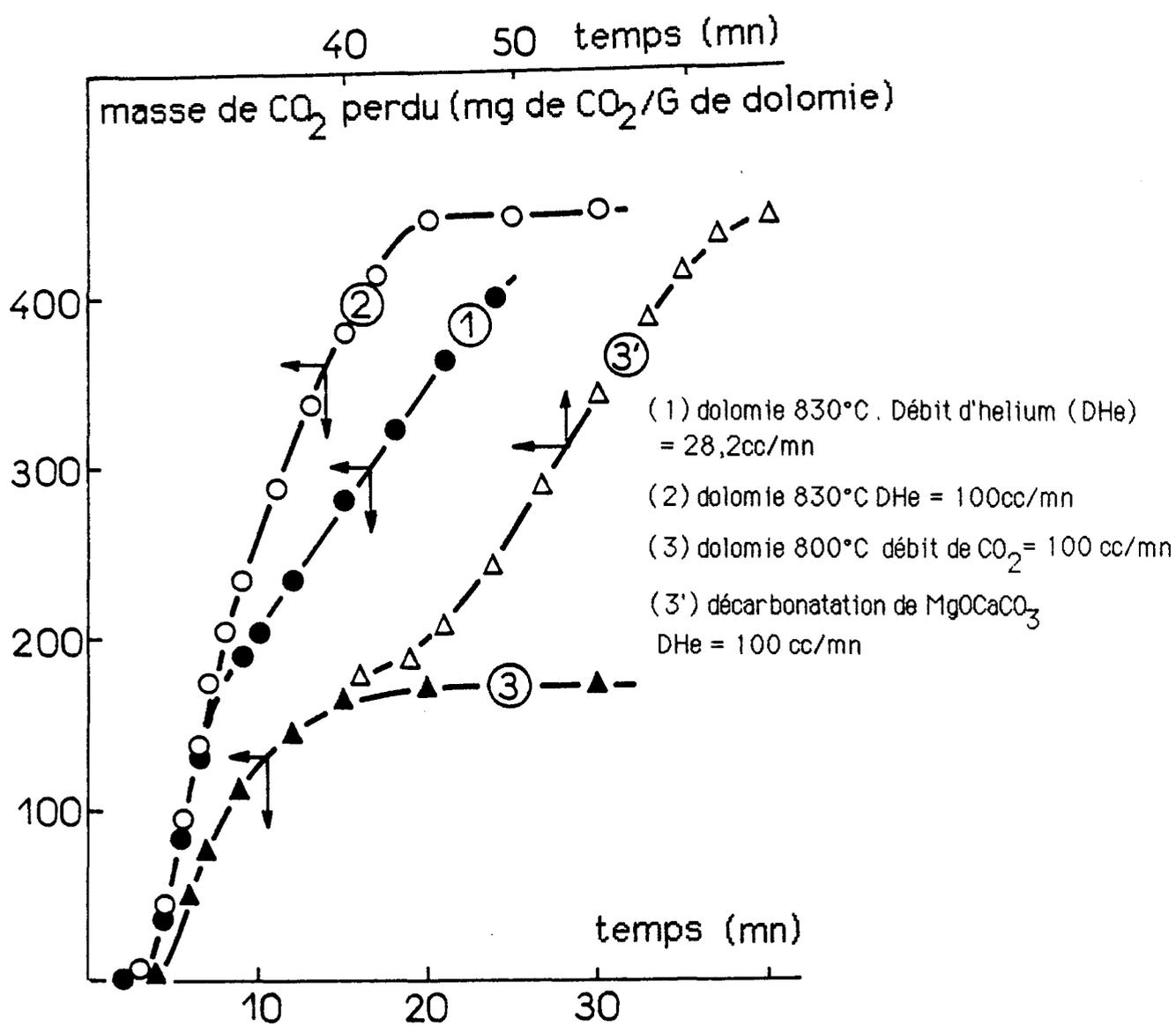


FIGURE IV.6: Décarbonation de la dolomie brute

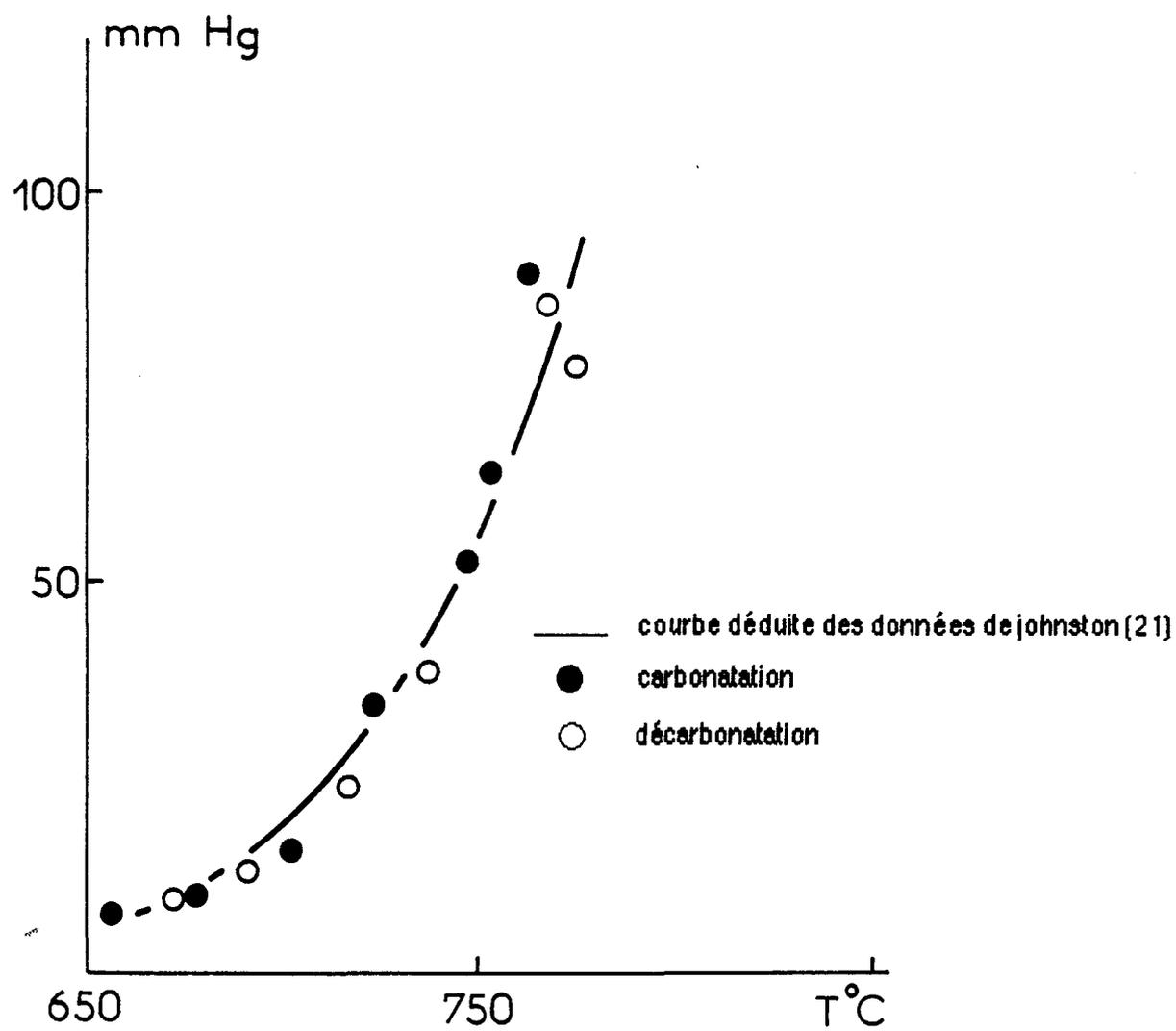


FIGURE IV.7: pression de CO<sub>2</sub> en équilibre avec la dolomie en fonction de la température

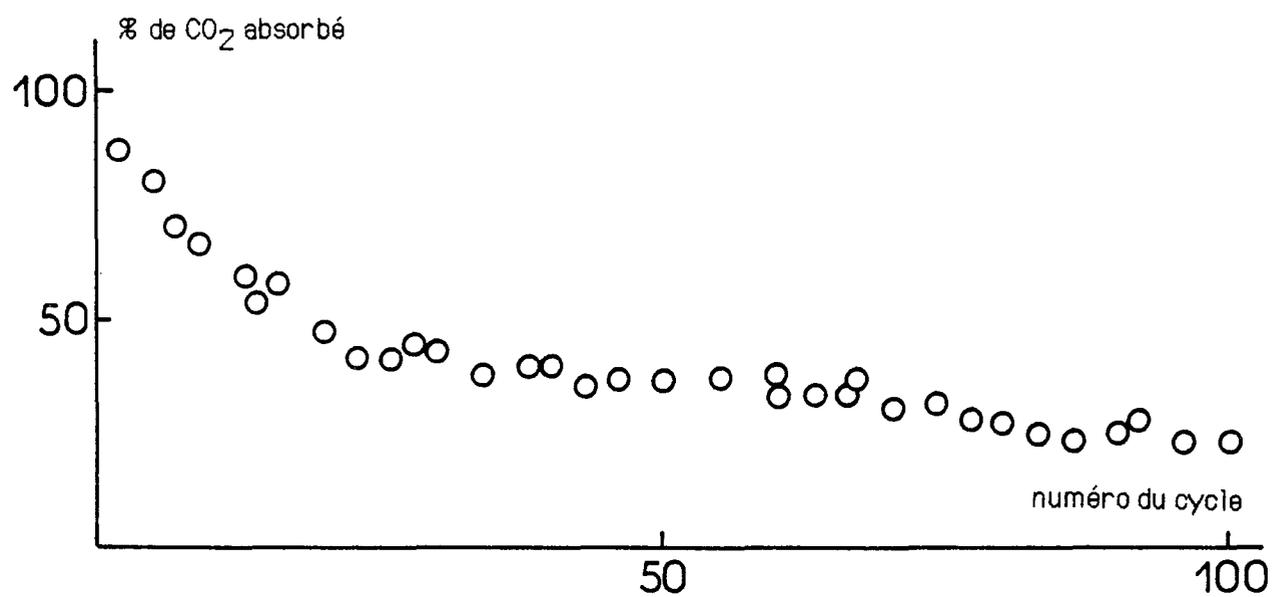


FIGURE IV.8: variation de la capacité à reprendre le CO<sub>2</sub> au cours des cycles successifs de carbonatation-décarbonatation.

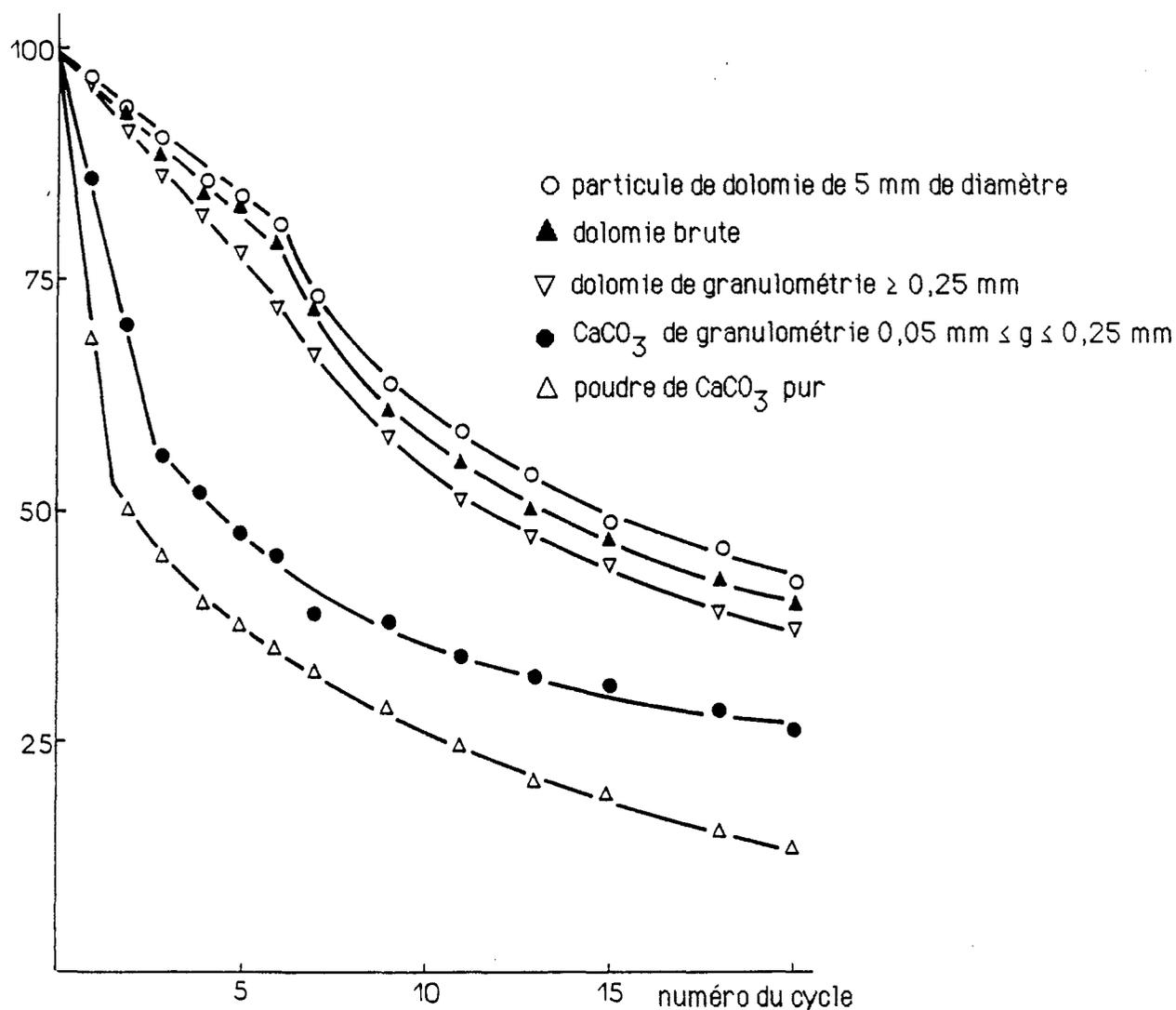
capacité d'absorption du  $\text{CO}_2$  (% massique)

FIGURE IV.9: capacité de la dolomie à reprendre le  $\text{CO}_2$  au cours de cycles successifs de carbonatation - décarbonatation.

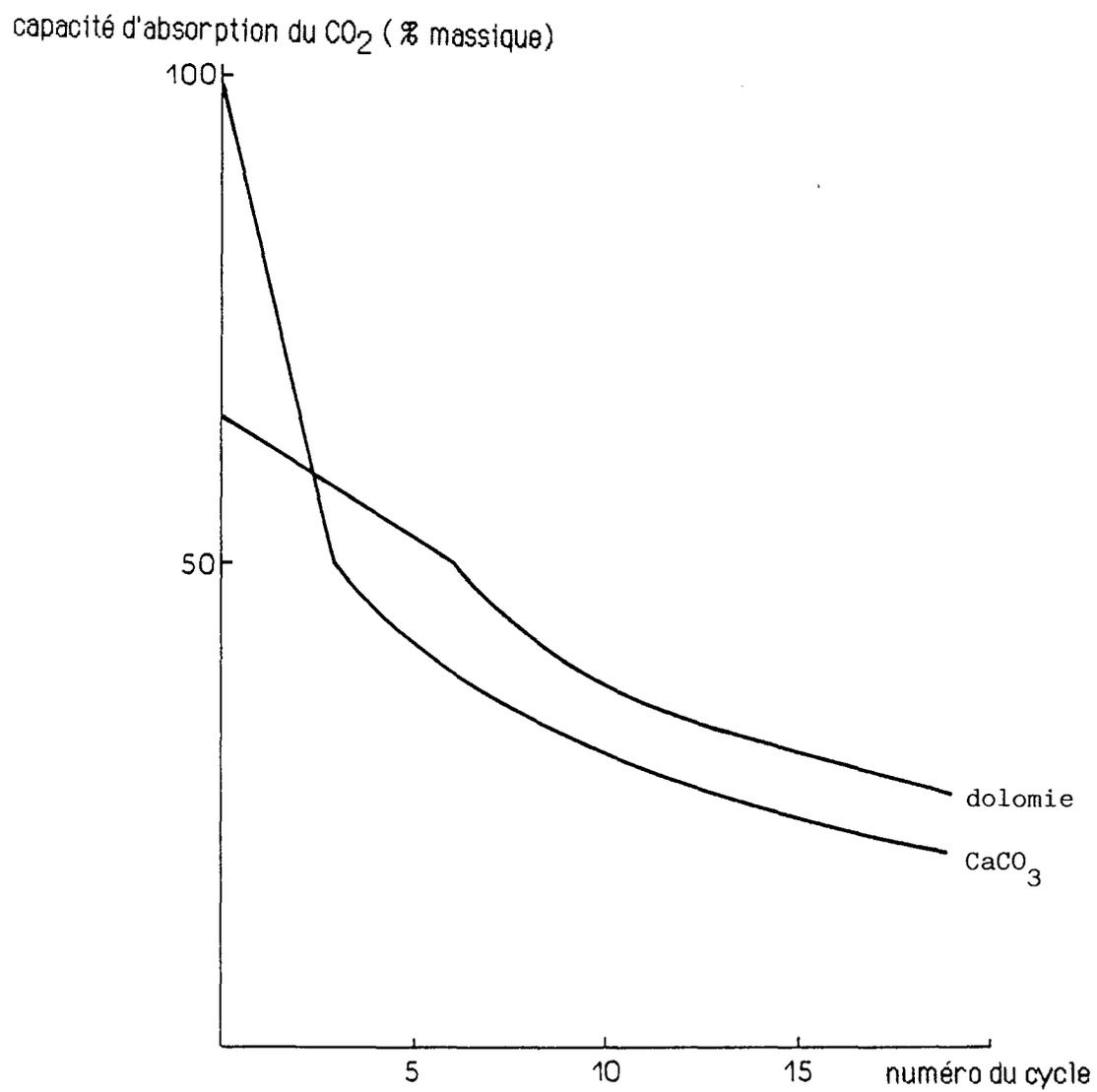


FIGURE IV. 10: Evolution de la capacité à reprendre du CO<sub>2</sub> pour des masses égales de dolomie et de CaCO<sub>3</sub>

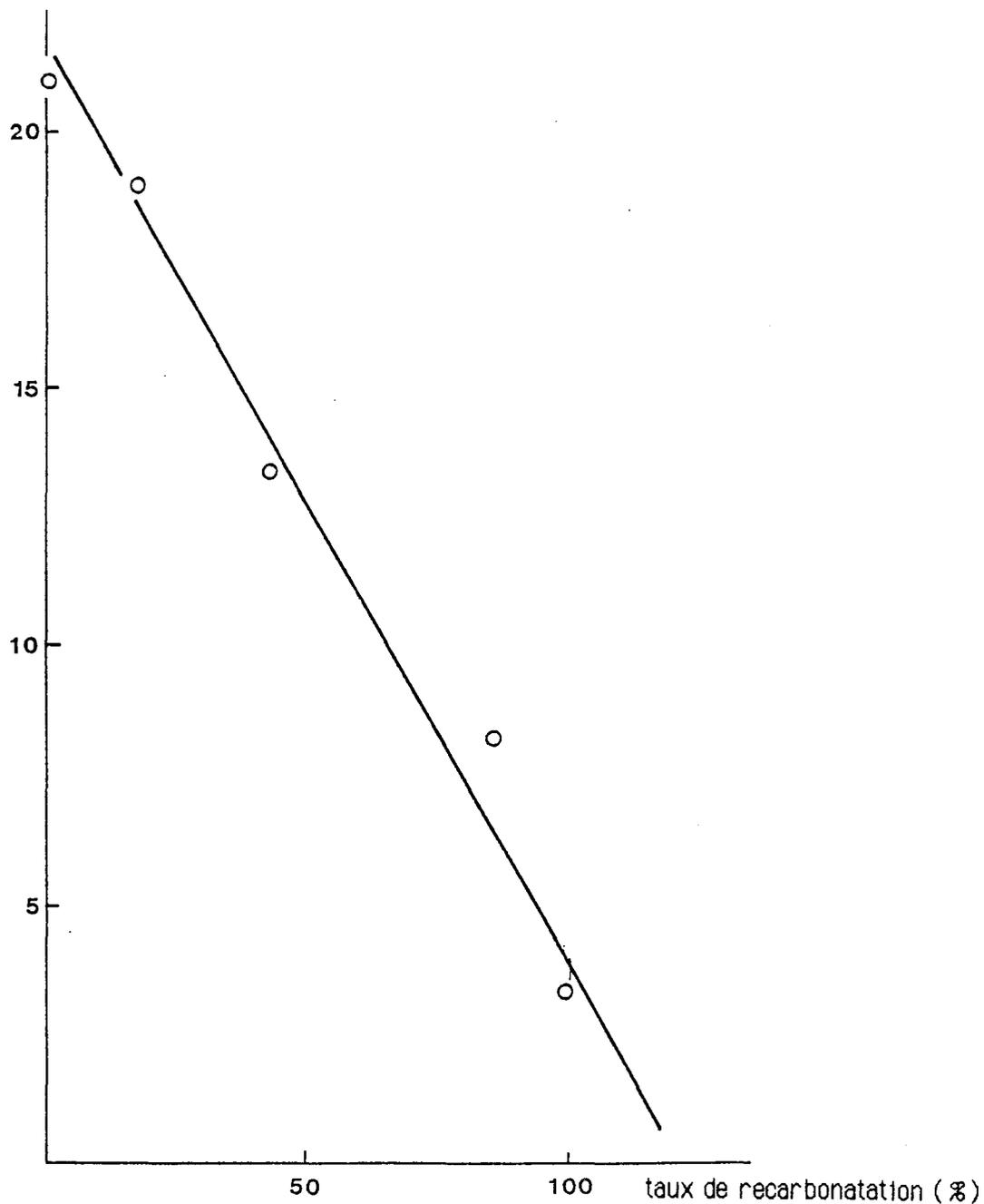
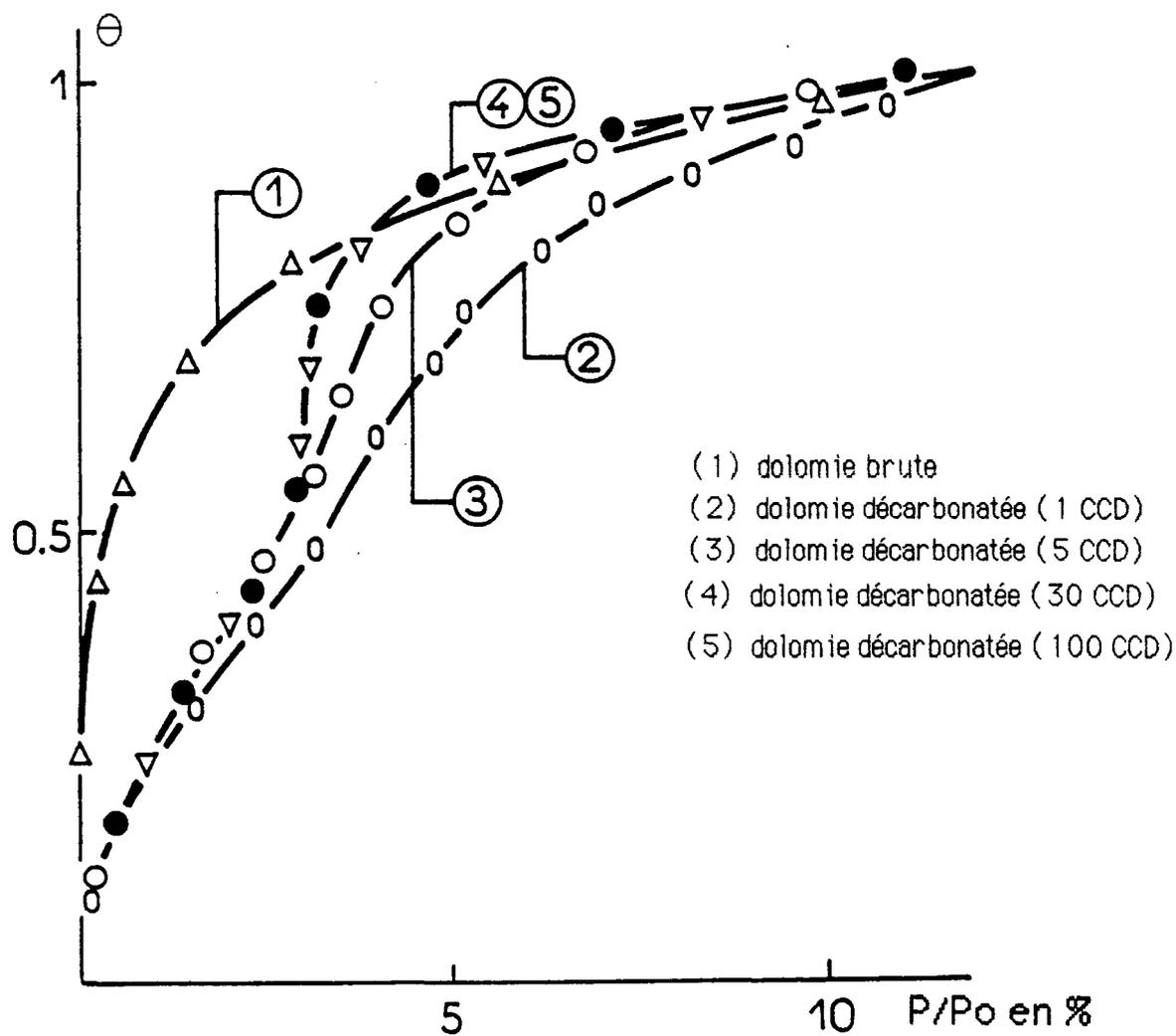
surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$  de dolomie)

FIGURE IV.11: Evolution de la surface spécifique de la dolomie en fonction de son taux de recarbonatation



**FIGURE IV.12: Effet du nombre de cycles de carbonation - décarbonation**

Isothermes d'adsorption de Kr à 77,3 K.  $\Theta$  degré de recouvrement de la surface ( $\Theta = 1$  pour la monocouche).  $P_o$  = pression de vapeur saturante de Kr à 77,3 K.  $P$ : pression d'équilibre du Kr dans la phase 3 D.

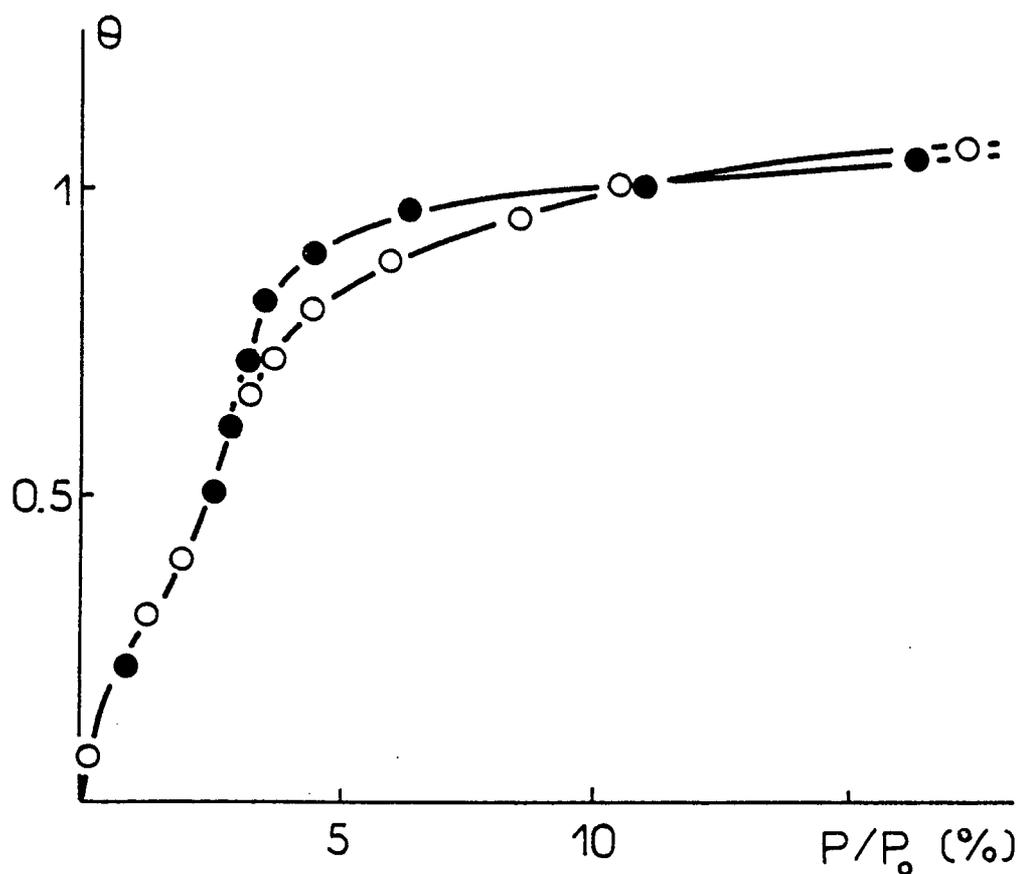


FIGURE IV.13: Comparaison des isothermes de la dolomie décarbonatée ( $\circ$ )  
et du CaO en poudre ( $\bullet$ )

Isothermes d'adsorption de Kr à 77,3 K.  $\Theta$  : degré de recouvrement de la surface ( $\Theta = 1$  pour la monocouche).  $P_0$  = pression de vapeur saturante de Kr à 77,3 K. P: pression d'équilibre du Kr dans la phase 3 D.

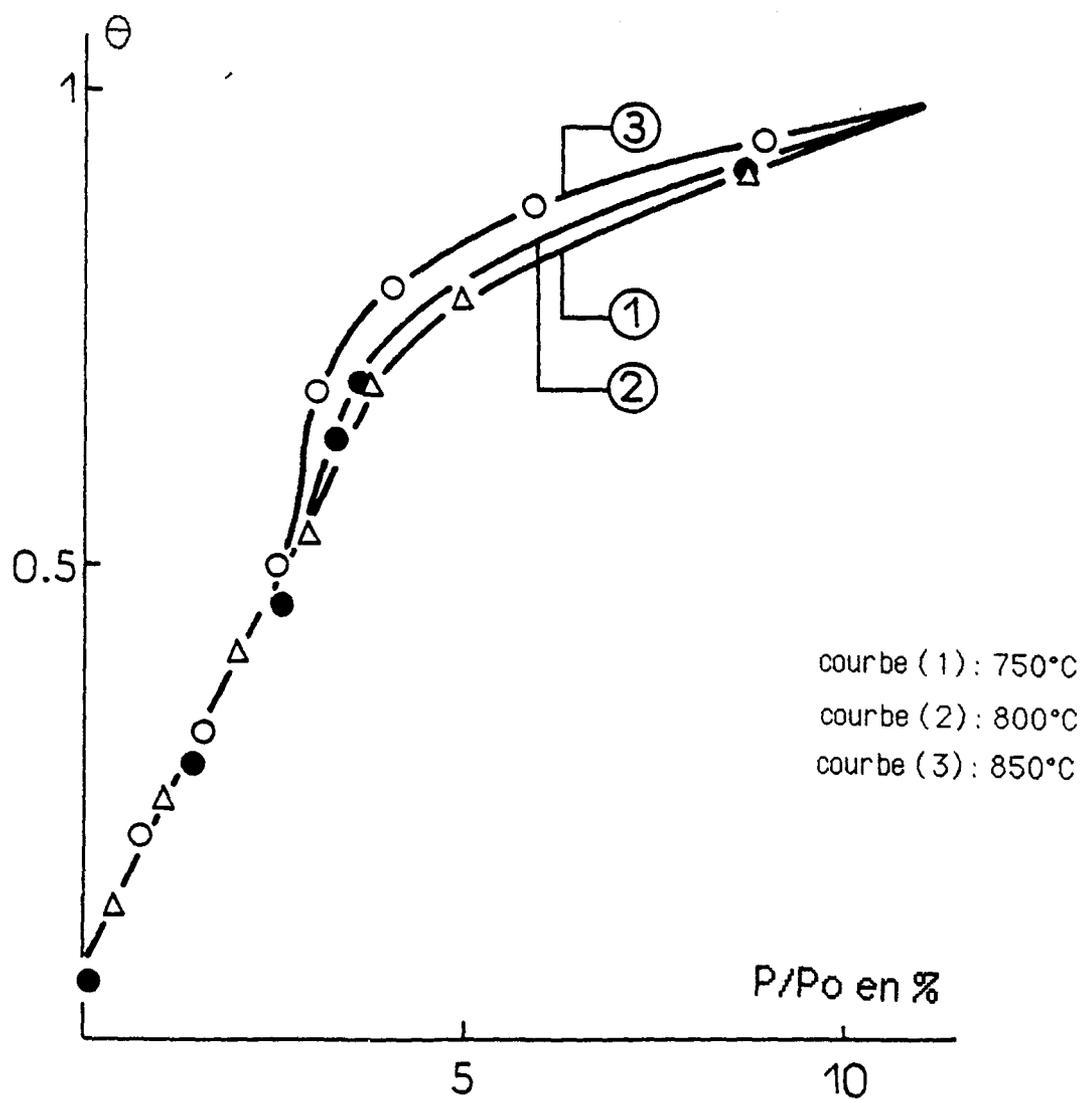
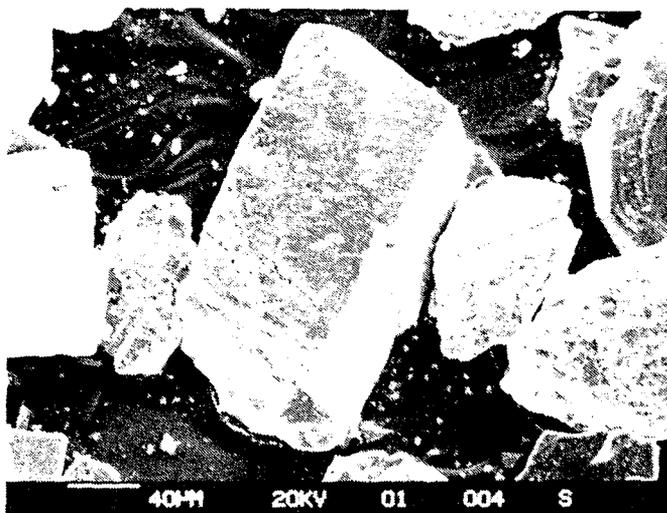
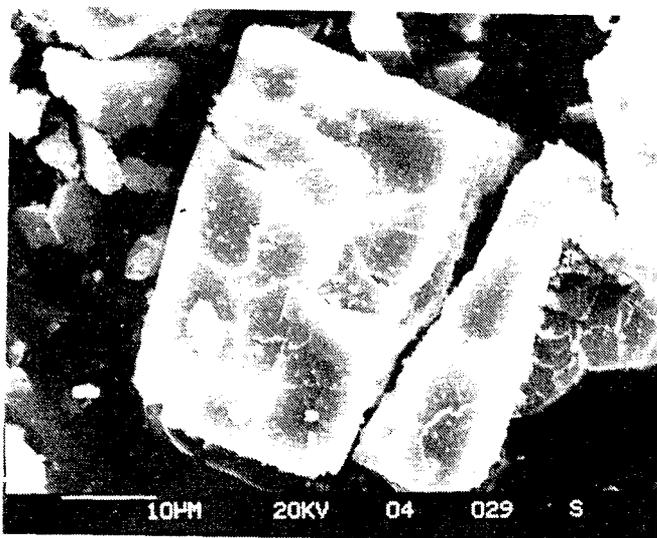


FIGURE IV.14: Influence de la température des cycles de carbonatation - décarbonatation sur l'homogénéité de la surface.

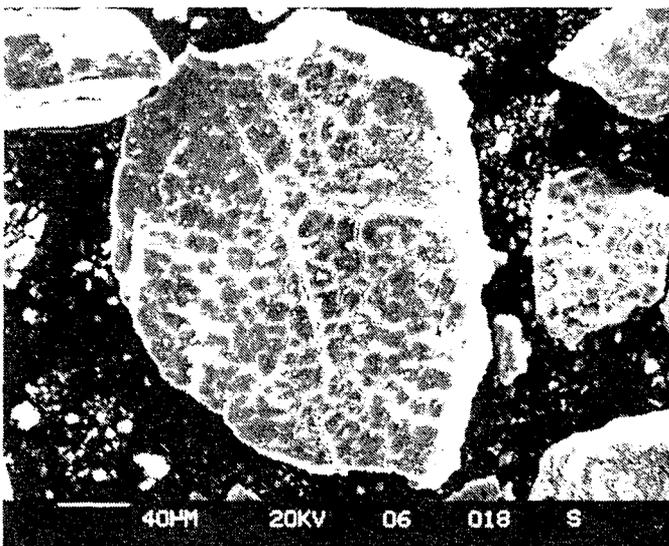


photographie 1: dolomie brute



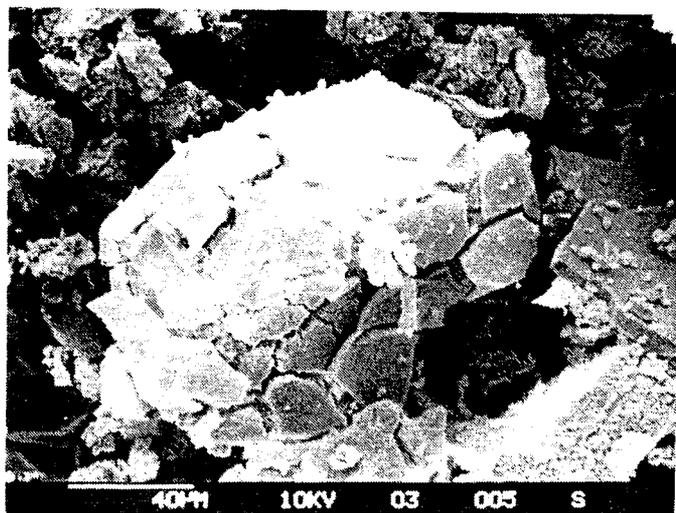
photographie 2: dolomie décarbonatée

5 cycles de carbonatation - décarbonatation



photographie 3: dolomie décarbonatée

30 cycles de carbonatation - décarbonatation



photographie 4: dolomie décarbonatée

100 cycles de carbonatation - décarbonatation +  
trempe thermique

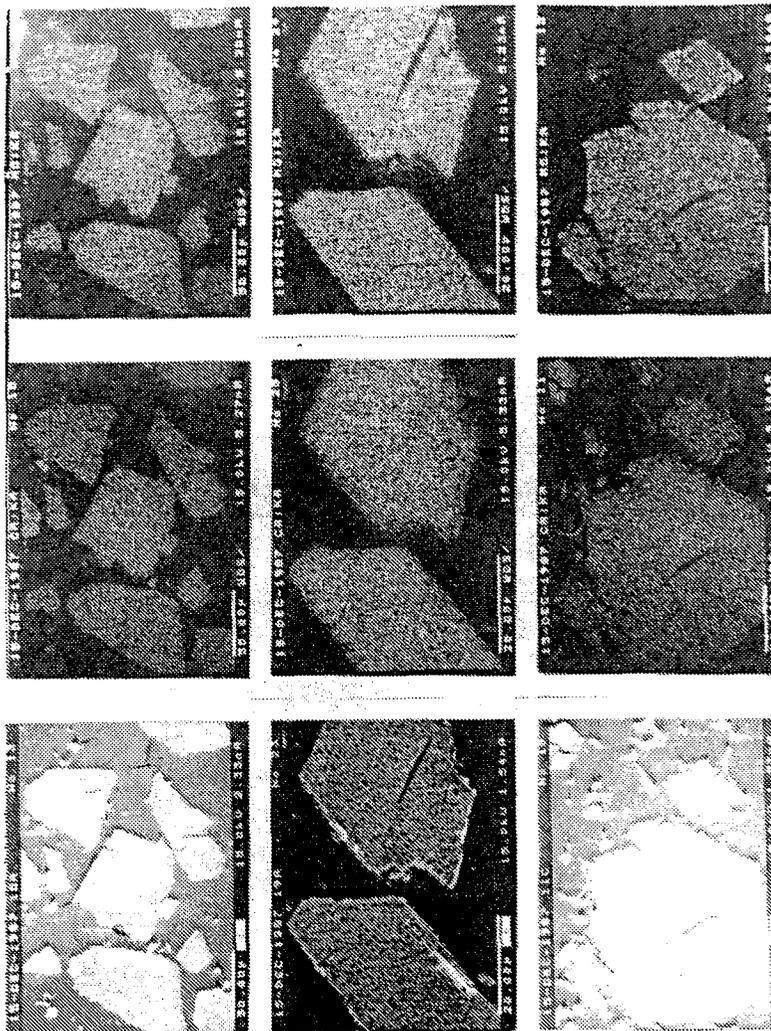


photographie 5: détail de la croûte de l'échantillon  
de dolomie ayant subi 100 cycles de carbonatation  
décarbonatation.

vue Mg K $\alpha$

vue Ca K $\alpha$

vue R-X



dolomie 5 CCD

dolomie 30 CCD

dolomie 100 CCD

photographie 6

## **CHAPITRE V**

### **CONCLUSION**

Dans ce travail, il apparaît que parmi tous les solides que nous avons étudiés, la dolomie présente les propriétés les plus intéressantes dans le cadre de son utilisation comme catalyseur de la pyrolyse des goudrons formés par la pyrolyse de la biomasse.

En effet la dolomie décarbonatée, en raison de sa capacité à piéger le  $\text{CO}_2$ , permet d'obtenir un gaz de pouvoir calorifique inférieur (PCI) plus élevé que celui obtenu avec tous les autres solides ou donné par la réaction homogène. Quand cette dolomie est totalement recarbonatée, le PCI du gaz obtenu, quoique légèrement inférieur à celui du gaz donné par la phase homogène, reste encore un des plus élevés parmi ceux obtenus au contact des autres catalyseurs (cf. tableau IV.7.1).

Qu'elle soit décarbonatée ou recarbonatée, la dolomie présente la meilleure durée de vie de tous les catalyseurs que nous avons testés, cette propriété semble être due à la présence de Ca. Cependant en raison des difficultés de manipulation inhérente à la nature des goudrons, il ne nous a pas été possible de définir, particulièrement pour les composés contenant du Ca, des valeurs pour la durée de vie de ces matériaux utilisés en temps que catalyseurs dans notre réaction.

Les dolomies décarbonatées et recarbonatées présentent la même constante de vitesse rapportée à l'unité de surface réactive pour la réaction de pyrolyse des goudrons ( $k_s$ ). L'activité catalytique plus élevée de la dolomie décarbonatée par rapport à celle de la dolomie recarbonatée n'est donc attribuable qu'à sa plus grande surface spécifique.

Des échantillons de charbon de bois prélevés dans le gazogène expérimental du CEMAGREF présentent, en raison de leur très grande surface spécifique ( $700 \text{ m}^2/\text{g}$ ), une constante de vitesse rapportée à l'unité de volume accessible au gaz ( $k_v$ ) environ trois fois supérieure à celle de la dolomie décarbonatée (cf. tableaux IV.6.1 et IV.6.4). Cette grande activité catalytique ne peut cependant être mise à profit que dans certains procédés où du charbon de bois activé est fabriqué en grande quantité in situ (par exemple dans le procédé CEMAGREF).

Dans la plupart des procédés actuels destinés à être construits à une échelle importante, l'utilisation de réacteurs du type lits fluidisés à caloporteurs autres que lignocellulosiques, la proportion de charbon de bois dans le réacteur et son degré d'activation sont toujours faibles, donc l'utilisation de ce matériau comme catalyseur de la pyrolyse des goudrons n'est pas envisageable.

Bien que les résultats obtenus dans ce travail soient encourageants, il est encore trop tôt pour envisager l'utilisation de la dolomie comme catalyseur de la pyrolyse des goudrons dans un procédé industriel. Ceci nécessite en effet de connaître d'abord son comportement tant physique que chimique au cours des diverses contraintes qu'elle aura à subir pendant une telle utilisation.

Dans ce travail, nous avons commencé ce type d'investigations par l'étude des modifications résultant de la nécessaire régénération que ce matériau aura à subir un grand nombre de fois, pour se retrouver dans les meilleures conditions d'utilisation.

C'est ainsi que nous avons pu montrer que sa surface spécifique et sa capacité à absorber le  $\text{CO}_2$  diminuent en fonction de l'augmentation du nombre de cycles de carbonatations recarbonatations (CCD) successifs.

Nous avons aussi observé qu'il se forme au cours des CCD successifs une couche de Ca sous forme d'oxyde ou de carbonate, qui présente une surface suffisamment homogène pour donner lieu à des isothermes d'adsorption de Kr, à la température de l'azote liquide, du type isothermes à marches. Cette couche peut être cassée par une trempe thermique, découvrant alors une couche sous-jacente appauvrie en Ca jusqu'à une profondeur de  $1\ \mu\text{m}$ .

La suite logique de ce travail devrait comporter les études suivantes:

a) au plan des propriétés physiques: l'évaluation de la résistance de la croûte de Ca observée aux contraintes mécaniques d'un lit fluidisé, et d'une manière plus générale l'étude de la résistance à l'attrition de la dolomie.

b) au plan des propriétés chimiques: l'observation des variations de son activité catalytique résultant des modifications physiques observées.

La littérature ayant montré que les molécules les plus résistantes à la pyrolyse étaient les polyaromatiques, et qu'après 97,5 % de degré d'avancement de la réaction (1) il ne restait plus que du naphthalène comme molécule susceptible d'entraver l'utilisation comme carburant du gaz obtenu par ces procédés, il nous semble alors que toutes les études cinétiques à faire à l'avenir pourraient être simplifiées par l'utilisation de molécules modèles telles des polyaromatiques et plus particulièrement du naphthalène.

L'emploi d'une telle procédure permettrait d'obtenir d'une manière beaucoup plus aisée que jusqu'à présent des résultats certainement extrapolables à la réaction de pyrolyse des goudrons. Il serait alors possible d'effectuer une étude cinétique classique en travaillant à des degrés d'avancement très faible.

**ANNEXES**

## ANNEXE 1

### PREPARATION DES CATALYSEURS SUPPORTES

Notre problème consiste à fabriquer, à partir d'un support de catalyseur et de sels métalliques que l'on va déposer à sa surface, un catalyseur dont nous voulons connaître la composition chimique et l'étendue du dépôt à sa surface.

La fabrication de nos catalyseurs s'est faite par la technique de l'imprégnation, qui consiste à mouiller le support de catalyseur avec une solution dans laquelle sont dissous les sels des métaux à déposer, en quantité juste suffisante pour l'humidifier. La connaissance de la composition chimique de la solution mouillante nous donnera la composition chimique du dépôt. Quant à son étendue, on l'évalue à partir de la concentration en sels métalliques de la solution mouillante. Après l'imprégnation, le support est séché pendant 48 heures à l'étuve à 105°C pour y fixer le dépôt.

La phase finale de préparation du catalyseur consiste à chauffer, sous courant d'He, l'ensemble support + dépôt pour transformer les sels déposés (des nitrates) en leurs oxydes respectifs.

Pour nos calculs de taux de recouvrement, nous supposons qu'après la phase de décomposition, le dépôt est uniforme à la surface du support. Il se présente sur cette surface comme une couche monomoléculaire dont les atomes ont conservé la disposition et les paramètres cristallographiques des oxydes métalliques qui le composent.

Dans le tableau (1), nous avons résumé les caractéristiques cristallographiques des composés que nous avons utilisés comme catalyseur.

Composé	Système cristallin	Paramètre maille	Surface molaire SM	Poids moléculaire PM
CuO	monoclinique	5,5 Å	103000m <sup>2</sup>	79,54
ZnO	Hex	3,24 Å	165000 m <sup>2</sup>	81,37
Na <sub>2</sub> O	CsCl	5,56 Å	186000 m <sup>2</sup>	59
NiO	NaCl	4,11 Å	102000 m <sup>2</sup>	74,71
CaO	NaCl	4,81 Å	139000 m <sup>2</sup>	56
MgO	NaCl	42,1 Å	107000 m <sup>2</sup>	40,305
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Hex	5,03 Å	396000 m <sup>2</sup>	159,69
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Hex	5,2 Å	423000m <sup>2</sup>	116

TABLEAU 1: caractéristiques cristallographiques des sels utilisés comme dépôt catalytique. Les systèmes cristallins et les paramètres de mailles sont issus de la référence (9).

### A.1.1 Traitement mathématique du problème

Nous appelons :

$i$  : indice représentant l'un de nos corps à déposer

$S_s$  : la surface spécifique du support utilisé

$m$  : sa mouillabilité

$Q$  : la quantité de support qu'on va imprégner

$M_i$  : la masse molaire du sel utilisé pour fabriquer la solution imprégnante

$PM_i$  : le poids moléculaire de l'oxyde déposé  $i$

$SM_i$  : la surface molaire du corps  $i$

$X_i$  : la fraction molaire de  $i$  dans la solution

$\tau$  : le taux de recouvrement du support

Nous allons chercher la composition molaire d'une solution imprégnante d'un support de catalyseur donné pour que:

- la surface recouverte représente une fraction  $\tau$  donnée de la surface totale
- le dépôt ait une composition molaire donnée par chacun des  $X_i$  relatifs à tous les composés déposés.

La surface totale du support est :  $S_T = S_S \cdot Q$ .

Donc, la surface à couvrir sera :  $S_C = \tau \cdot S_T = \tau \cdot S_S \cdot Q$ .

Pour chacun des corps à déposer, on peut définir  $S_i$  la surface recouverte par le composé  $i$  telle que :  $S_i = SM_i \cdot N_i$  où  $N_i$  est le nombre de moles de  $i$  déposées sur le support.

On aura, de plus :  $S_C = \sum_i S_i$  soit  $S_C = \sum_i SM_i N_i$

Si  $N$  est le nombre total de moles déposées à la surface du support :  $N_i = X_i N$  avec  $\sum_i X_i = 1$

Donc :  $S_C = N \sum_i SM_i X_i = \tau S_S Q$

Connaissant  $X_i$ , on déduit que :

$$N = \frac{\tau S_S Q}{\sum SM_i X_i}$$

D'où :

$$N_i = \frac{\tau S_S Q X_i}{\sum SM_i X_i}$$

Cette dernière relation donne le nombre de moles du composé  $i$  que doit contenir le volume de solution ( $V_T$ ) utilisé pour imprégner le support.

Or,  $V_T = mQ$ , donc la molarité de la solution pour le composé  $i$  sera :

$$\text{Mol}_i = \frac{1000}{V_T} \cdot N_i$$

Pour effectuer ce calcul, nous avons déterminé pour chacun de nos supports de catalyseur sa mouillabilité (cf. tableau 2).

Support	Mouillabilité (m)	Support	Mouillabilité (m)
Graphon	5 cm <sup>3</sup> / 10 g support sec	SAS	5 cm <sup>3</sup> / 10 g support sec
SCS	6 cm <sup>3</sup> / 10 g support sec	dolomie décarbonatée	8 cm <sup>3</sup> / 10 g support sec

Tableau 2 : mouillabilité des supports de catalyseurs employés.

Nous donnons ci-après (tableau 3) les poids moléculaires des composés que nous avons utilisés pour préparer nos solutions imprégnantes.

Composé	Masse molaire (M)	Composé	Masse molaire (M)
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	404,02	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	105,99
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	290,81	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261,55
Na(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> )	136,76	Mg(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	214,46
Ca(CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	158,17	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	241,42

Tableau 3 : poids moléculaire des sels métalliques déposés sur les supports de catalyseurs.

**A.1.1.2.Exemple : Préparation d'un catalyseur de composition molaire NiO 75%, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25% sur SAS ayant un degré de recouvrement de 0,5**

a) Calcul de la molarité de la solution imprégnante

Notre réacteur nécessite l'emploi de 10 g de support de catalyseur. Donc :

$$N_{\text{NiO}} = \frac{0,5 \cdot 320 \cdot 10 \cdot 0,75}{102000 \cdot 0,75 + 42300 \cdot 0,25} = 0,00658 \text{ mol}$$

$$N_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = \frac{0,5 \cdot 320 \cdot 10 \cdot 0,25}{102000 \cdot 0,75 + 42300 \cdot 0,25} = 0,00219 \text{ mol}$$

Le volume de la solution imprégnante pour 10 g de support de catalyseur (cf. tableau 2) sera donc :  $V_T = 5 \text{ cm}^3$ .

$$\text{Mol Ni} = 1,316 \text{ mol/l}$$

$$\text{Mol Na}_2\text{CO}_3 = 0,438 \text{ mol/l}$$

Pratiquement, il est impossible de préparer une solution contenant du Ni<sup>2+</sup> en solution avec du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, car la solubilisation de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> provoque une baisse de pH de la solution qui induit la précipitation de Ni(OH)<sub>2</sub>.

Nous avons opéré la synthèse de notre catalyseur en deux étapes :

- imprégnation par l'oxyde qui peut précipiter puis séchage à l'étuve pour fixer le dépôt.
- imprégnation par la solution contenant Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Nous supposons que cette opération n'altère pas le dépôt qui se fait pour chacun des composés d'une façon monomoléculaire uniforme.

### A.1.2.1 Réalisation pratique de notre catalyseur :

#### b) Préparation de la solution de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Nous avons préparé 10 ml de solution contenant 3,8246 g de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , soit une solution de molarité  $\text{Mol Ni} = 1,315 \text{ mol/l}$ .

#### c) Imprégnation

Nous avons mouillé 9,98 g de SAS sec avec  $5 \text{ cm}^3$  de la solution précédente. Le mouillage s'effectue goutte à goutte en ayant soin d'agiter le support de catalyseur pour qu'à chaque goutte le liquide se répartisse le plus uniformément possible à la surface du SAS.

Le pilulier est ensuite placé à l'étuve pendant 48 heures.

#### d) Préparation de la solution de $\text{Na}_2\text{CO}_3$

Nous avons dissous 0,5528 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dans 10 ml de solution, sa molarité sera :

$\text{Mol Na}_2\text{CO}_3 = 0,522 \text{ mol/l}$ .

e) Nous répétons l'opération d'imprégnation avec  $5 \text{ cm}^3$  de cette solution, puis nous fixons le dépôt par un séchage de 48 heures à l'étuve.

#### f) Calcination des dépôts

La dernière opération consiste à chauffer à  $600^\circ\text{C}$  sous courant d'He l'ensemble support + dépôt pour décomposer  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en NiO.

### A.1.2.2 Caractéristique réelle de notre catalyseur :

- Composition molaire : Ni : 0,72

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 : 0,28$$

- Surface recouverte par NiO :  $S_{\text{NiO}} = 689 \text{ m}^2$

- Surface recouverte par  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  :  $S_{\text{Na}_2\text{CO}_3} = 1104 \text{ m}^2$

soit un taux de recouvrement :

$$\tau = \frac{689 + 1104}{9,98 * 320} = 0,56$$

Nous appellerons un tel catalyseur : Ni<sub>72</sub> Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sub>28</sub>  $\tau = 0,56$ .

ANNEXE 2LA JAUGE DE MAC LEOD

La jauge de McLeod est un manomètre à compression absolu (cf. schéma A.II.1).

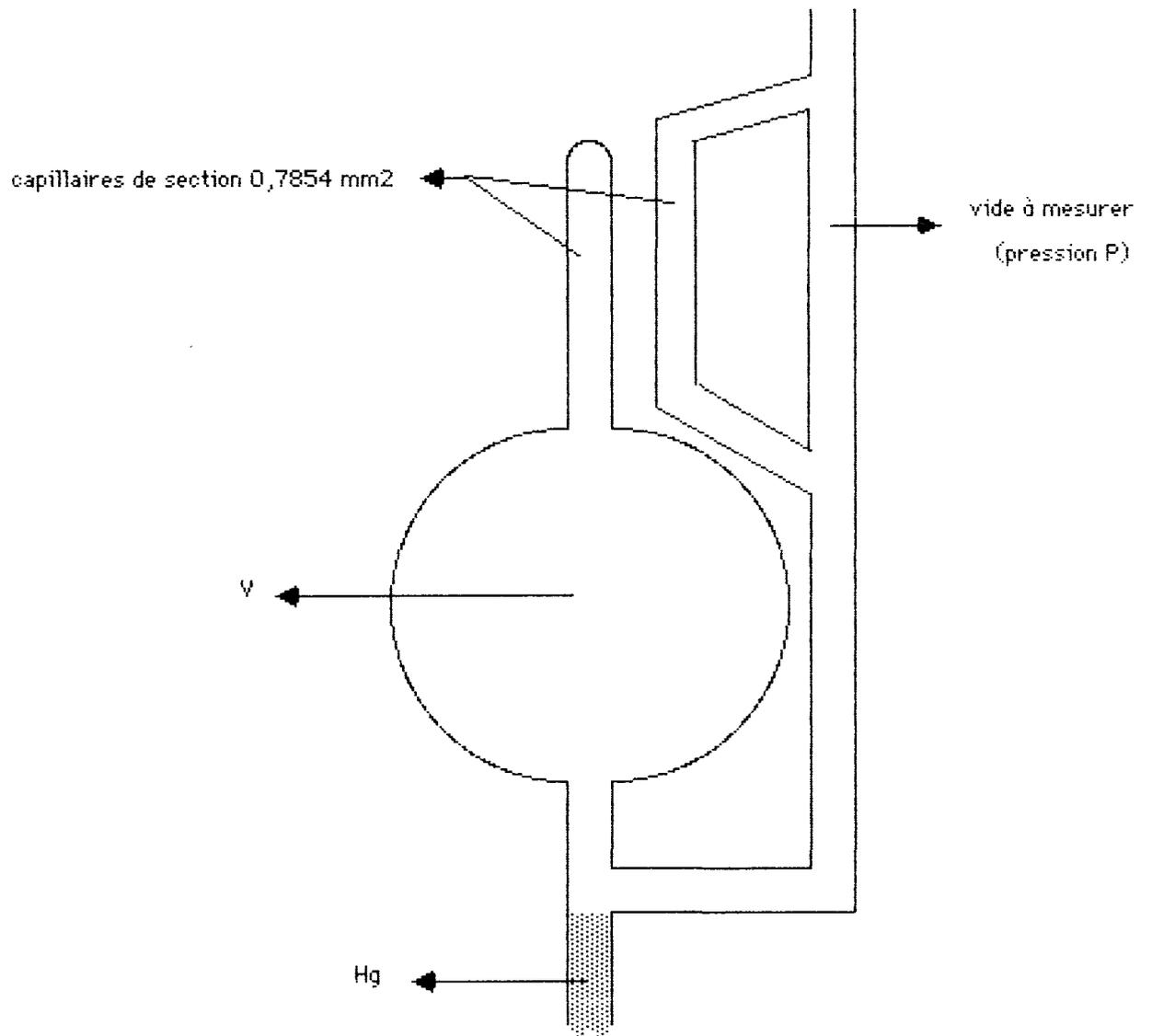


schéma A.II.1 jauge de MacLeod

Le gaz de l'enceinte (Y), initialement à la pression de l'appareil (P), est comprimé dans un tube capillaire. En portant le niveau de Hg à une hauteur déterminée dans l'un des deux tubes capillaires, on relève la dénivellation  $h$  (cf. schéma A.II.2).

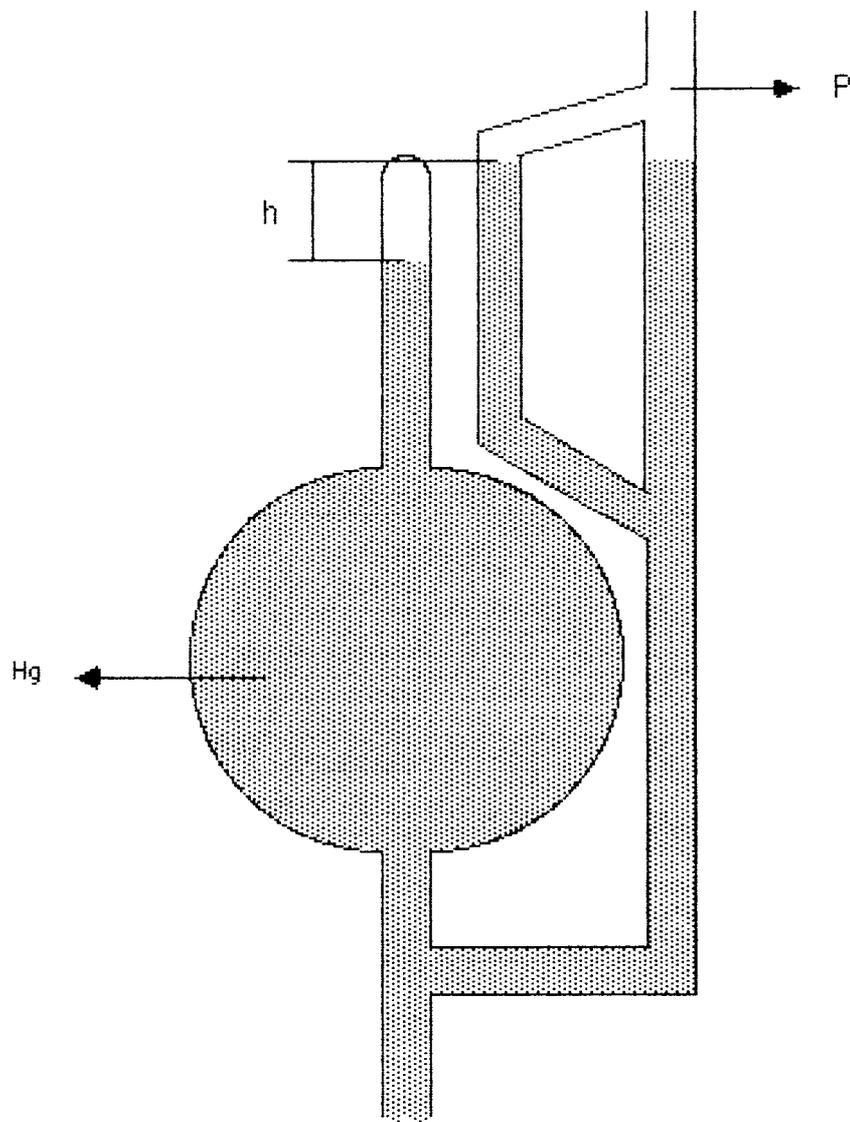


schéma A.II.2 mesure de pression à la jauge de MacLeod

Si on appelle :

- $V$  = volume de gaz à la pression  $P$  avant la compression.
- $v$  = volume de ce gaz après la compression.
- $s = 0,7854 \text{ mm}^2$  est la section du capillaire.

Alors la pression  $P$  dans l'appareil se mesure comme suit :

Après la compression, le gaz qui occupait le volume  $V$  à la pression  $P$ , se trouve confiné dans le volume  $v$  avec une pression  $P+h$ .

La loi de Mariotte appliquée à ce système s'écrit :  $P*V = (P+h)*v$  (relation 1).

Le volume  $v$  a pour expression en fonction de  $h$  :  $v = s*h$  d'où la nouvelle expression pour la relation 1 :  $P*V = (P+h)*s*h$  qui devient :  $P = h^2*(s/(V-s*h))$  (relation 2).

La jauge de McLeod est sensible à deux causes systématiques d'erreur :

- les tensions superficielles consécutives à l'utilisation de capillaires nécessite l'égalité des diamètres des deux tubes en regard ainsi que le contrôle de la propreté de leurs parois et de la surface du Hg.

- la présence de vapeurs condensables qui rend inapplicable la loi de Mariotte.

Ce système est en outre limité à la mesure des gaz permanents.

### **A.II.1 MESURE DE LA PRESSION AVEC LE MANOMETRE I**

Dans ce manomètre,  $V = 191,03 \text{ cm}^3$ .

Puisqu' au maximum de dénivellation  $v = 0,25 \text{ cm}^3$ , il est possible d'approximer  $V - s \cdot h$  à  $V$ , la relation 2 s'écrit alors  $P = h^2 \cdot (s/V)$ .

Le terme  $(s/V)$  représente la constante  $K$  de la jauge de McLeod, elle vaut dans notre cas  $K = 4,11 \cdot 10^{-6} \text{ mm}^{-1}$  de Hg à  $20^\circ\text{C}$ .

Pour une dénivellation  $h$ , la pression qui règne dans l'appareil vaudra  $P = 4,11 \cdot 10^{-6} \cdot h^2$  où  $P$  est exprimée en mm de Hg.

### **A.II.2 MESURE DE LA PRESSION AVEC LE MANOMETRE II**

Dans ce manomètre  $V = 3,18 \text{ cm}^3$  donc le terme  $v$  n'est plus négligeable devant  $V$ .

La relation 2 peut néanmoins se réécrire sous la forme :

$$P = h^2 \cdot \left( \frac{\frac{s}{V}}{1 - \frac{s \cdot h}{V}} \right) \text{ qui devient après développement limité : } P = h^2 \cdot \left( \frac{s}{V} \left( 1 + \frac{s \cdot h}{V} \right) \right)$$

cette relation s'écrit alors :

$$P = h^2 * \left( \frac{s}{V} + \frac{s^2}{V^2} * h \right) \text{ qui donne la forme simplifiée suivante : } P = h^2 * (a + b * h)$$

dans notre cas  $a = 2,47.10^{-3} \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$  et  $b = 6,1.10^{-6} \text{ mm}^{-1} \text{ Hg}$ .

Pour une dénivellation  $h$ , la pression qui règne dans l'appareil vaudra  $P = h^2 * (a + b * h)$  où  $P$  est exprimée en mm de Hg.

## BIBLIOGRAPHIE

- (1) ALDEN, ESPANAS, RENSFELDT  
conversion of tar in pyrolysis gas from wood using a fixed dolomite bed  
Res. in Thermochem. Biomass Conver. éd. by Bridgwater and Kuestler. Elsevier Appl. Sci. Publ. 1988, 987-1001
- (2) AMARIGLIO, DUVAL  
étude de la combustion catalytique du graphite  
Carbone 1966, **323**, 4
- (3) BLACK  
catalytic tar conversion  
contract 2321-6-6-6088/01SZ
- (4) BROWN, MUDGE, BAKER  
catalysts for gasification of biomass  
biotechnology and bioengineering symposium 1984, **14**, 125-129
- (5) CHEMBUKULAM, SNEHALATHA, APUNKUMAR, DANDGE, NARASIMHAM, KONSHUR, SESHAGIRI, DYENSWARAM  
Smokeless fuel from carbonised sawdust  
Ind. Eng. Chem. Proc. res. Dev. 1981, **20**, 714-719
- (6) COULON, VILCHES  
adsorption physique de molécules simples sur une surface homogène de symétrie carrée. Préparation et caractérisation d'un substrat d'oxyde de magnésium  
J. Phys. 1984, **45**, 1381-1389
- (7) CURRAM, GORIN  
preparation of CO<sub>2</sub> acceptor by the melt process  
US patent office 1970, 3, 5, 516-808
- (8) DEGLISE, MAGNE  
pyrolysis and industrial charcoal  
Biomass 1987, 221-235  
(éd. D.O.Hall and R.P. Overend)
- (9) DONNAY, HELEN, ONDIK  
Crystal data determination tables (3<sup>rd</sup> ed.)  
US department of commerce. National bureau of standards.
- (10) DONNOT, MAGNE, DEGLISE  
pyrolysis of tars coming from pine bark pyrolysis  
J. Anal. Appl. Pyr. 1985, **8**, 401-414

- (11) DONNOT, MAGNE, DEGLISE, STEINMETZ  
reaction of dolomite with CO<sub>2</sub> at gasification temperature of wood  
Res. in Thermochem. Biomass Conver. éd. by Bridgwater and Kuestler. Elsevier Appl. Sci. Publ. 1988, 1001-1015
- (12) EKSTROM, LINDMAN, PETERSON  
catalytic conversion of tars, carbon black and methane from pyrolysis/gasification of biomass.  
Conference on the fundamentals of thermochemical biomass conversion. Estes Park, col. oct 1982, 18-22
- (13) ELLIG, LAI, MEAD, LONGWELL, PETERS  
pyrolysis of volatile aromatic hydrocarbons and n-heptane over CaO and quartz  
Int. and E.C. proc. des. dev. 124, **4**, 1080-1087
- (14) ELLIOTT, BAKER  
the effect of catalysis on wood gasification tar composition  
biomass 1986, **9**, 195-203
- (15) ELLIOTT, HALLEN, SEALOCK Jr.  
Alkali catalysis in biomass gasification  
Pacific northwest laboratory, Battelle Memorial Institute, P.O. box 999, Richland, WA 99352 (USA)
- (16) FENGEL, WEGENER  
Wood chemistry ultrastructure reaction  
Ed. W de Gruyter. BERLIN - NEW-YORK 1984
- (17) HAUL, RAAL  
Adsorptionsuntersuchungen an thermisch Zersetzten Dolomitkristallen  
Zeit. für Anorg. und Allg. Chem. 1955, **281**, 200-214
- (18) HAUL, SCHONIG  
Kristallitgrößen der Zersetzungsprodukte  
Zeit. für Anorg. und Allg. Chem. 1952, **269**, 121-133
- (19) ILLES, SZALAI, GERELY  
Industrial and laboratory pyrolysis  
ACS symposium series, 1976, 423-443

- (20) JANARDANARAO ·  
Cracking and hydrogenation of low-temperature coal tars and alkyl phenols  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. 1982, **21**, 375-390
- (21) JOHNSTON  
J. Am. Chem. Soc. 1910, **32**, 938
- (22) LONGWELL, CHANG, PETERS  
DOE report 1985, MC/16029, 1839
- (23) MAGNE, DEGLISE, LEDE, OVERHEND  
Biomass pyrolysis and gasification reactions: a synthetic overview  
publication proposée à J. of Anal. and Appl. Pyr.
- (24) MAGNE, DUVAL  
Cinétique de l'oxydation du graphite dans  $N_2O$ : comparaison avec l'oxydation dans  $O_2$   
Bull. Soc. Chim. Franç 1971, **5**, 1585
- (25) MITCHELL  
studies on the dolomite system. The structure of dolomite  
J. Chem. Soc. 1923, **123**, 1055-1069
- (26) MITCHELL, MUDGE, ROBERTUS, WEBER, SEALOCK  
Methane/methanol by catalytic gasification of biomass  
Chem. Eng. Prog. 1980, **76**, 9, 53-58
- (27) MUDGE, MITCHELL, BAKER, BROWN, ROBERTUS  
Catalytic steam gasification of biomass for methanol and methane production  
Conference on energy from biomass and wastes VII, Lake buena vista, FL , jan. 24-28,  
1983
- (28) MUDGE, BAKER, MITCHELL  
catalytic gasification studies in a pressurised fluid bed unit  
pacific northwest laboratory. Richland WASHINGTON (1983).
- (29) MUDGE, SEALOCK, ROBERTUS, MITCHELL, WEBER  
catalytic gasification of biomass  
pacific northwest laboratory. Richland WASHINGTON. BNWL 11-6-79 (3)
- (30) QUENTEL, RICKARD, KERN  
Ellipsometric study of adsorption. Adsorption of Xe on the (001) face of graphite  
Surface Science 1975, **50**, 343

- (31) RODRIGUEZ, MAGNE, DEGLISE  
sugar cane bagasse as a feedstock of an industrial fast pyrolysis process under development  
J. of Anal. and Appl. Pyr. 1987, **12**, 301-318
- (32) ROLIN, RICHARD, MASSON, DEGLISE  
catalytic conversion of biomass by fast pyrolysis  
J. of Anal. and Appl. Pyr. 1983, **5**, 151-166
- (33) SCHWOB  
les carbonates rhomboédriques de Ca, Mg et Fe. Contribution à leur dissociation thermique  
Rev. Mat. et Const. Trav. Publ. 1949, **411**, 409-420
- (34) SOLTES, ELDER  
organic chemical from biomass 63-95 (ed. Irwing S Goldstein)  
CRC Press Inc., Boca Raton, FLORIDA (1981)
- (35) SPINOLO, TAMBURINI  
dolomite decomposition to (CaMg)O solutions  
Zeit. Naturforsch. 1984, **39 a**, 981-985
- (36) TANAKA, YANAGUSHI, YAMASAKI, UENO, KOTERA  
Catalysts for steam gasification of wood to methanol synthesis gas  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Dev. 1984, **23** (2), 225-229
- (37) THOMY, DUVAL  
Mobile-immobile transition during the formation of the first adsorption layer of Ne on graphite at 20,4 K  
J. Chim. Phys. 1969, **66**, 1966
- (38) THOMY, DUVAL, REGNIER  
Two dimensional phase transitions as displayed by adsorption isotherms on graphite and other lamellar solids  
J. Surf. Sci. Report 1981, **1**, 1
- (39) VILLERMAUX  
Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs  
Lavoisier tec & doc 1982
- (40) YOKOYAMA, OGI, KOGUSHI, NAKAMURA  
efficient catalytic gasification of cellulose for production of H<sub>2</sub>O and CO  
Chemistry letters, the chemical society of Japan 1983, 151-154
- (41) WEN, CAIN  
Catalytic pyrolysis of coal tar in a fixed bed reactor  
Ind. Eng. Chem. Proc. Dev. 1984, **23**, 627-637
- (42) HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS  
CRC press 51<sup>th</sup> edition, 1971

## NOTATIONS

$C_{gd}$	concentration en goudrons
$D_a$	densité apparente d'un solide
$D_c$	densité cristallographique d'un solide
$D_g$	débit de gaz
$D_{gd}$	débit de goudrons
$DGM$	débit de gaz incondensables mesuré avec un débit - mètre
$D_{i,a}$	débit d'accumulation de l'espèce $i$ dans un réacteur
$D_{i,i}$	débit de l'espèce $i$ produit par la pyrolyse des goudrons
$D_{i,p}$	débit de production ou de consommation de l'espèce $i$
$D_l$	débit limite de gaz traversant le RPG au -delà duquel les goudrons ne sont plus totalement pyrolysés
$DTG$	débit total d'un gaz traversant un réacteur
$H$	hauteur d'un lit de solide dans un réacteur
$k_s$	constante de vitesse rapportée à l'unité de surface d'un solide
$k_v$	constante de vitesse rapportée à l'unité de volume vide d'un réacteur
$k_w$	constante de vitesse rapportée à l'unité de masse d'un solide
$m$	masse de solide dans un réacteur ou masse d'un gaz ou mouillabilité d'un support de catalyseur
$M$	masse molaire ou débit massique d'un gaz
$P$	pression d'un gaz
$PM$	poids moléculaire d'un composé déposé sur un support de catalyseur
$Q$	quantité de support de catalyseur
$Q_{gd}$	quantité de goudrons pyrolysés par unité de masse d'un catalyseur
$R_i, r$	rayon intérieur d'un réacteur, rayon extérieur d'un puits thermométrique
$S_s$	surface spécifique d'un solide
$SM$	surface molaire d'un composé déposé sur un support
$T$	température absolue

$T_s$	temps de pyrolyse totale des goudrons
$V_r$	volume d'un appareil
$V_{TPN}$	volume d'un gaz ramené aux conditions normales de température et de pression
$X$	fraction molaire de $i$ dans une solution d'imprégnation
$\chi$	rapport du débit d'hélium entrant dans le réacteur II sur le débit de gaz produit par la pyrolyse des goudrons
$\tau$	degré d'avancement d'une réaction chimique ou taux de recouvrement d'un support de catalyseur par un sel déposé
$\tau_g$	taux de gazéification des goudrons
$\tau_R$	taux de recarbonatation de la dolomie

#### SIGNIFICATION DES INDICES

e	indique que l'on se place à l'entrée d'un réacteur
gd	signifie que l'on se réfère aux goudrons
He	signifie que l'on se réfère au gaz hélium
$H_2O$	signifie que l'on se réfère à la vapeur d'eau
i	signifie que l'on se réfère à : <ul style="list-style-type: none"> <li>- l'un des gaz issu de la pyrolyse d'écorces ou de goudrons</li> <li>- l'un des sels déposé sur un support de catalyseur</li> </ul>
s	indique que l'on se place à la sortie d'un réacteur
o	indique que l'on se place à l'entrée d'un appareil

