

# THÈSE

présentée pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR DE  
L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

École doctorale : "Sciences pour l'Ingénieur : Mécanique, Physique, Micro et Nanoélectronique"  
Spécialité : Mécanique et Énergétique

Par **Claudia CADILE**

---

**MODÉLISATION DEM ET APPROCHE EXPÉRIMENTALE  
DE LA DYNAMIQUE D'UN SYSTÈME RÉACTIF EN LIT FLUIDISÉ DENSE :  
APPLICATION À LA GAZÉIFICATION DE LA BIOMASSE**

---

Soutenue le 17 Décembre 2014, devant le jury composé de :

Pr. Mehrdji HEMATI	Université de Toulouse	Rapporteur
Pr. Frédéric MARIAS	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapporteur
Pr. Yann ROGAUME	Université de Lorraine	Président
Mcf. Jean-Henry FERRASSE	Université d'Aix-Marseille	Examineur
Dr. Ing. Philippe SEGUIN	Société ALBIOMA	Examineur
Mcf. Frédéric TOPIN	Université d'Aix-Marseille	Directeur de thèse
Pr. Lounès TADRIST	Université d'Aix-Marseille	Co-Directeur de thèse
Ing. Jean-Louis PEIRANO	Société CNIM	Invité
Dr. Ing. Françoise NOZAHIC	Société CNIM	Invitée

---



---

Au vu de la taille et du volume occupé par ce manuscrit de thèse, il est indispensable pour moi de citer et remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de cet édifice.

Pour commencer, je tiens à exprimer ma reconnaissance à mes directeurs de thèse du laboratoire IUSTI, Frédéric Topin et Lounès Tadrist. Merci à Fred pour son sourire, sa joie et sa bonne humeur qui emplissaient chaque jour de lumière malgré mes sautes d'humeur et mes moments de panique. Merci à Lounès pour sa présence et l'engagement dont il a fait preuve, surtout à la fin de ma thèse. Sa notoriété, sa sagesse et son sang-froid ont participé d'une manière non négligeable au bon déroulement de la rédaction du manuscrit et la soutenance de thèse.

Je remercie également chaleureusement tous les membres de mon jury d'avoir fait le déplacement depuis Toulouse, Nancy, Paris, Toulon, Aix-en-Provence et Pau pour assister à ma soutenance. Particulièrement, un grand merci aux rapporteurs de ce manuscrit, Mehrdji Hemati et Frédéric Marias, pour toutes leurs remarques enrichissantes dont j'ai essayé de tenir compte pour la version finale. Je suis très reconnaissante à Yann Rogeau d'avoir accepté d'être Président de mon jury mais également de m'avoir accueillie au sein de son laboratoire LERMAB afin d'élaborer des expériences nécessaires à mes travaux de recherche. Au passage, je remercie fortement tous les membres de l'équipe du LERMAB qui m'a chaleureusement accueillie et en particulier, un grand merci à Pierre Girods. Merci Jean-Henry Ferrasse pour ses nombreux conseils lors de quelques entrevues en congrès et autres.

J'exprime ma gratitude à Philippe Seguin sans qui ces travaux de thèse n'auraient pas été possibles. Philippe Seguin a su faire preuve de compassion, d'écoute et m'a mis le pied à l'étrier. Je le remercie pour la confiance qu'il a placée en moi et avec qui j'ai entretenu des rapports à la fois professionnels et amicaux. Mieux n'aurait pas été possible.

Je remercie mes encadrants de la CNIM, Jean-Louis Peirano et Françoise Nozahic, qui se sont montrés disponibles et soucieux du bon déroulement de la thèse. Ils ont su se montrer réactifs et présents aux bons moments tout au long du projet.

Je tiens à remercier mes amis et collègues de travail membres de l'équipe TCM et de l'équipe Feu, qui sauront se reconnaître, pour m'avoir accueillie parmi eux mais aussi pour les nombreux échanges et aides que vous avez témoigné à mon égard. Ce soutien au quotidien fait parti des points clés de la thèse qui donne la force d'aller jusqu'au bout des choses. Dans ce cadre, je tiens tout particulièrement à remercier Eliam et Sarah qui m'ont intégrée dans leur groupe et suivirent mon parcours personnel assidument démontrant un soutien inébranlable. Heureusement que vous étiez là ! Petit clin d'oeil également à Jacques qui faisait également parti de la troupe...

Je remercie mes parents, Florence et Daniel, ainsi que ma grand-mère et ma sœur, pour leur gentillesse, leur compassion, leur soutien et surtout pour la patience dont ils ont fait preuve en me supportant jusqu'au bout ! Je leur suis extrêmement reconnaissante pour tout ce qu'ils m'ont apporté jusqu'à maintenant, pour toujours avoir accepté mes choix, pour leur éducation, pour leurs conseils avisés et simplement pour leur présence chaque jour à mes côtés !

Enfin, je remercie mon compagnon Renaud dont la gentillesse, l'ouverture d'esprit, la tolérance et le soutien font de lui un homme exemplaire dont nombre d'entre nous devraient s'inspirer...

Pour terminer, je remercie aussi toutes les personnes que j'ai oubliées (je suis sûre qu'il y en a...) et qui penseraient le mériter !

---

# Table des matières

Remerciements	5
Table des matières	7
Introduction	1
I État de l'art sur la gazéification de la biomasse	9
1 Procédés de gazéification	11
2 Méthodes expérimentales & modèles pour caractériser les réactions de pyrolyse et gazéification	41
II Outils numériques et approche DEM : description et validation	71
3 Outil de modélisation numérique d'un lit fluidisé dense : approche retenue	73
4 Dynamique d'un lit fluidisé dense peu profond : Approche expérimentale et modèle DEM	97
III Modélisation de la gazéification en lit fluidisé dense	145
5 Étude expérimentale de la pyrolyse et de la gazéification d'une particule de biomasse	147
6 Simulation numérique de l'hydrodynamique d'un lit fluidisé dense	201
7 Simulations numériques d'un lit fluidisé dense réactif : couplage hydrodynamique, transferts de chaleur et réactions chimiques	233

*TABLE DES MATIÈRES*

---

<b>Conclusion</b>	<b>279</b>
<b>Annexes</b>	<b>280</b>
<b>A Méthodes et moyens expérimentaux : caractérisation des cinétiques de pyrolyse et de gazéification de la biomasse</b>	<b>281</b>
<b>B La fluidisation gaz-solides : système physique</b>	<b>289</b>
<b>C Modélisation des transferts thermiques et massiques dans le code de DEM</b>	<b>299</b>
<b>D Cas tests de validation des transferts thermiques et chimiques à l'échelle d'une particule</b>	<b>309</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>331</b>

# Introduction

Une véritable prise de conscience s’est opérée en ce début du XXI<sup>ème</sup> siècle au niveau mondial sur les problèmes d’augmentation de l’effet de serre et d’épuisement des ressources fossiles. Elle a conduit un grand nombre de pays à se tourner vers des sources d’énergie alternatives, dont les énergies renouvelables. Ainsi, dans un contexte de développement durable, la diversification des sources d’énergie est un défi majeur de ce siècle. La consommation d’énergie primaire dans le monde s’élevait à 12,292 Gtep en 2009, dont 1,6 Gtep issus de sources d’énergie renouvelables. La biomasse représentait à elle seule 1,2 Gtep, tandis que les autres énergies renouvelables ne comptaient que pour 0,4 Gtep (en majorité de l’énergie hydraulique) (Figure 1). La biomasse est incontestablement une source d’énergie renouvelable des plus prometteuses, de par son potentiel important.

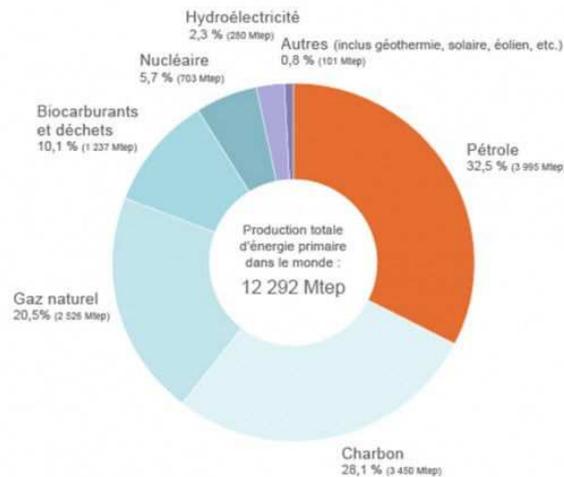


Figure 1 – Répartition de la production totale d’énergie primaire dans le monde (2009) [1].

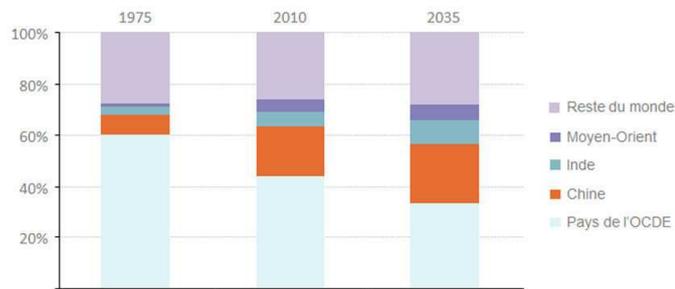


Figure 2 – Répartition de la consommation d’énergie primaire par zone [1].

L’AIE (Agence Internationale de l’Énergie) envisage une hausse de la consommation mondiale d’énergie primaire d’un tiers d’ici à 2035. L’ONU estime qu’en 2050, la population mondiale atteindra 9 milliards d’individus. L’Agence Internationale de l’Energie [12] confirme cette tendance qui multiplierait par deux la consommation totale annuelle en énergie (Figure 3).

Celle-ci atteindrait alors 16 730 Mtep contre 12 292 Mtep en 2009 [12]. La hausse de la consommation mondiale proviendrait à 60% de la Chine, de l’Inde et du Moyen-Orient (Figure 2). Elle serait bien moins impactée par les pays de l’OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Économiques) qui ne consommeraient en 2035 que 3% d’énergie en plus qu’en 2010.

La principale évolution dans ces pays proviendrait davantage des sources d'énergie sollicitées : la part du pétrole et du charbon devrait baisser de 57% à 42%.

En 2012, la France a dépensé 68,7 milliards d'euros en importations pétrolières, soit une hausse de 7,7% par rapport à 2011. De plus, l'importation pétrolière équivaut à 80% de la facture énergétique française. Une facture qui a dépassé le déficit commercial de la France (67,2 milliards d'euros) a relevé le ministère de l'écologie en juin dernier.

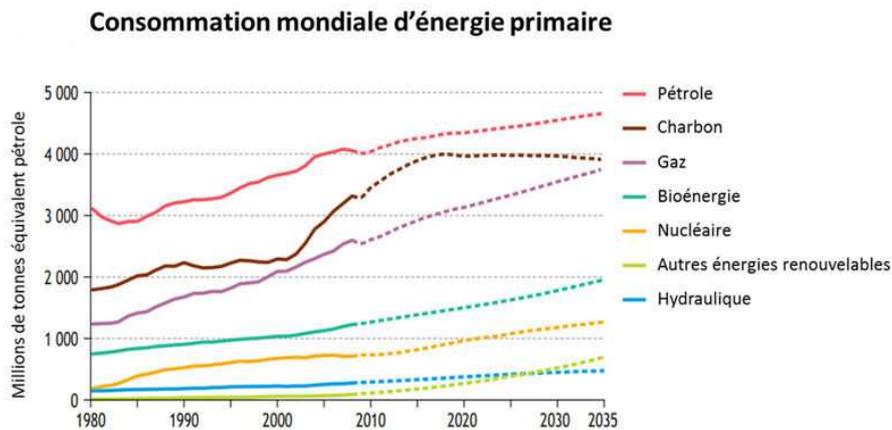


Figure 3 – Consommation mondiale d'énergie primaire [4].

Afin de pouvoir répondre aux besoins énergétiques, étroitement liés à la croissance démographique mondiale, tout en limitant l'émission de gaz à effet de serre, il est indispensable de se tourner vers de nouvelles énergies "propres" fonctionnant avec une source à la fois "renouvelable" et "abondante". Le bois a été utilisé pendant des siècles comme énergie de chauffage et de cuisson. Les productions d'électricité, de chaleur, de biocarburants, de gaz de synthèse et autres, sont envisagées aujourd'hui grâce à de nouvelles technologies de production d'énergie à partir du bois comme la gazéification.

Les forêts mondiales jouent un rôle majeur dans la régulation du cycle du carbone et de la concentration de CO<sub>2</sub> atmosphérique. Elles renferment 53 % du carbone accumulé dans les écosystèmes terrestres.

La carte présentée dans la Figure 4 permet d'aboutir à une estimation de 934 GT des stocks de carbone dans les écosystèmes forestiers mondiaux en 2009 [254]. Elle met en évidence la répartition principale des stocks existants dans les hautes latitudes, où la part stockée dans le sol est prédominante, ainsi qu'aux basses latitudes où la biomasse aérienne concentre la majeure partie du carbone stocké. Les « géants » du stockage de carbone sont le Brésil, la Fédération de Russie et l'ensemble Canada-États-Unis. La forêt européenne (Europe des 27) occupe une superficie totale de 155,5Mha (millions d'hectares) soit plus de 37% de la surface totale des sols du continent. La France quant à elle dispose du quatrième potentiel forestier d'Europe avec 9,9% du potentiel total (en surface) derrière la Suède (17,7%), la Finlande (14,5%) et l'Espagne (11,5%). La forêt française est essentiellement constituée de feuillus (63,1%) et de résineux ou conifères (36,6%).

En 2009, la forêt française métropolitaine représentait 16,1 millions d'hectares (Mha), soit 29,2% du territoire [41]. Le taux de couverture forestier s'accroît progressivement du Nord-Ouest au Sud-Est. La surface de la "forêt de production" (hors 193 000 ha de peupleraies) s'élève à 15,1 millions d'ha, soit 94 % de l'ensemble de la forêt.

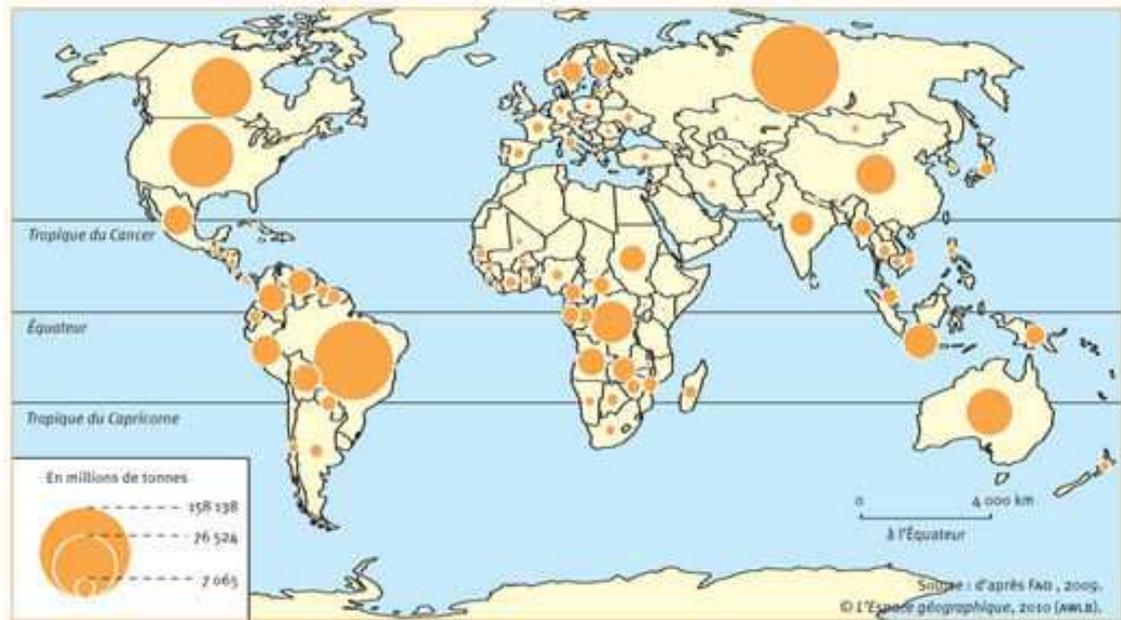


Figure 4 – Estimation des stocks de carbone dans les plantes et les sols forestiers du monde [192].

Sa surface augmente continuellement : +13,7% depuis 1989, avec une croissance de 0,4% par an depuis le début du siècle. L'accroissement biologique annuel correspond à 86 Mm<sup>3</sup> dont seuls 50,9 Mm<sup>3</sup> sont réellement exploités. Théoriquement, il reste donc 35 Mm<sup>3</sup> disponible à des fins énergétiques. Cependant, l'exploitation de ce gisement est difficile pour plusieurs raisons : difficultés d'accès, dispersion, multitude de propriétaires (surface moyenne : 2,9 ha, alors que la limite basse pour une exploitation optimale est estimée à 4 ha). Le volume total de bois en France (hors peupleraies) est estimé à 2 377 millions de mètres cubes (Mm<sup>3</sup>). Les régions Rhône-Alpes (276 Mm<sup>3</sup>) et Aquitaine (212 Mm<sup>3</sup>) présentent les volumes les plus importants. À l'opposé, le Nord-Pas-de-Calais affiche 18 Mm<sup>3</sup>.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire IUSTI et le groupe CNIM sur la gazéification de la biomasse. Le groupe CNIM a un rôle d'ensemblier dans différents secteurs industriels, en particulier dans la production d'énergie et la valorisation thermique de biomasses et déchets divers. Ce groupe a une grande expérience dans la valorisation énergétique de la biomasse (plus de 50 références en combustion de bois, bagasse, grignons d'olive, coques de tournesol, etc..) et d'autres combustibles solides. Depuis quelques années, la CNIM s'est naturellement tournée vers le domaine nouveau de la gazéification de la biomasse, en s'appuyant sur sa connaissance approfondie de cette famille de produits. C'est ainsi que la CNIM avait été retenue par le CEA comme ensemblier de l'unité de démonstration pré-industrielle de production de bio-carburants à partir de gazéification de biomasse.

L'objectif de cette étude étant de contribuer à la modélisation de la pyro-gazéification en lit fluidisé dense. Cette étape consiste en l'injection de biomasse type ligno-cellulosique, de composition moyenne CH<sub>1,44</sub>O<sub>0,66</sub> dans le lit pour subir successivement : un séchage, une pyrolyse et des réactions d'oxydation et de réduction (voir Figure 1.11). Et ce afin d'obtenir en bout de ligne un maximum de monoxyde de carbone (CO) et de dihydrogène (H<sub>2</sub>). La base de notre étude est inspirée du procédé Repotec [2].

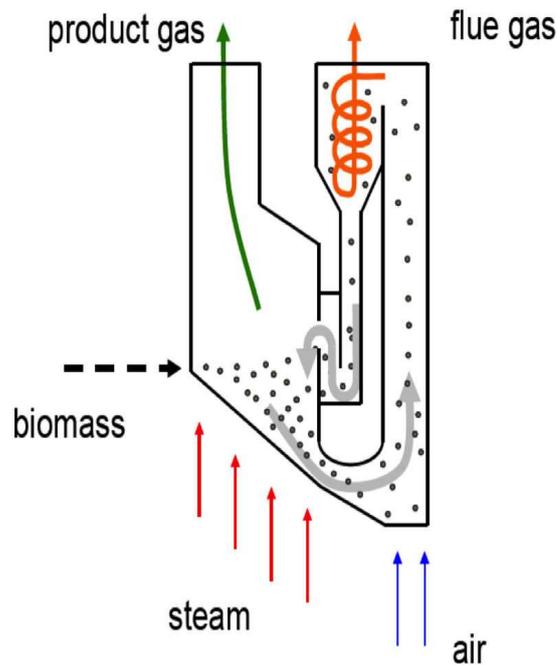


Figure 5 – Schéma du procédé Repotec [2].

Ce dispositif est un procédé à un seul réacteur, un vapo-gazéifieur à lit dense, où est introduite directement la biomasse (plaquettes de bois), associé à un réacteur à Lit Fluidisé Circulant (LFC), où est brûlé le charbon issu du gazéifieur permettant d'apporter la chaleur nécessaire à la réaction endothermique de gazéification. La température au sein du gazéifieur est aisément contrôlée à 850°C par recyclage vers le réacteur d'une petite partie du gaz de synthèse produit.

Dans cette thèse nous nous intéresserons essentiellement à la partie en lit fluidisé dense (sans la partie circulante : combusteur), et sans sous-tirage de mélange sable-charbon ni réinsertion. Le procédé étudié est donc essentiellement composé d'un lit fluidisé dense avec une injection de particules de bois située au bas du réacteur. La démarche d'analyse des couplages Ecoulements - Particules - Structures - Transferts - Réactions s'articule autour de l'acquisition des moyens et des méthodes nécessaires à la compréhension des phénomènes de transfert en milieu solide-fluide (multiphasique). Cette étude s'articulera autour de :

- la caractérisation des propriétés d'écoulement thermophysique, chimique et d'échanges au travers de la mise en place de bancs de mesures appropriés et la création de bases de données de propriétés ;
- l'élaboration de modèles physiques et de leur implémentation numérique permettant de simuler les phénomènes hydrodynamiques couplés aux transferts thermochimiques (matière et chaleur).

Cette étude a lieu par ailleurs sur la demande du groupe CNIM et leur volonté de comprendre le comportement d'un lit au sein d'un procédé de gazéification, pour, in fine, élaborer un gazéifieur test au sein de leur entreprise. L'objectif des travaux est donc de réaliser un outil de modélisation numérique afin de comprendre les différents phénomènes

au sein d'un procédé de gazéification à lit fluidisé dense, des intrants au gaz de synthèse. En cela il nous faudra, tout d'abord, analyser les aspects hydrodynamiques au travers de modèles «CFD» à plusieurs échelles, puis inclure les échanges thermiques et un modèle de cinétique chimique.

Le document est composé de sept chapitres. Dans le premier chapitre d'introduction à la gazéification, nous présenterons la composition atomique d'une biomasse bien connue «le bois» puis les différents mécanismes de la gazéification et ses moyens de valorisation. Nous développerons ensuite les différents procédés utilisés pour la gazéification ainsi que les verrous technologiques et scientifiques associés.

Le second chapitre sera consacré aux différentes méthodes expérimentales existantes pour caractériser les réactions chimiques se déroulant lors de la pyrolyse et la gazéification, ainsi que les modèles numériques associés. La principale difficulté mise en évidence est la diversité des paramètres à maîtriser, tant d'un point de vue expérimental que numérique. Une importante quantité de données expérimentales est disponible au travers de la littérature, néanmoins, suivant l'approche utilisée, ces données ne sont pas toujours assez complètes pour pouvoir être utilisées dans un code de calcul. Pour cette raison, nous avons développé notre propre jeu de données expérimentales, à l'échelle d'une particule de bois.

Le troisième chapitre s'articule autour des différents outils de modélisation et approches numériques existantes pour les écoulements granulaires diphasiques. Un procédé de gazéification est régi par des phénomènes à différentes échelles : de la particule (échelle microscopique), d'un ensemble de particules et de bulles (échelle mesoscopique) et enfin l'échelle macroscopique d'un lit fluidisé. De ce fait, cette étude nécessite à la fois une approche fine des phénomènes à l'échelle de la particule, car les collisions interparticulaires sont à l'origine de la dynamique d'un lit fluidisé ; et une approche plus globale à l'échelle du lit, avec le dégagement gazeux issus des réactions chimiques (déstabilisation du lit, régime variable). Ceci explique le choix de l'approche retenue pour cette étude : la DEM (Discrete Element Method). Cette méthode constitue un intermédiaire entre les modèles lagrangien et eulérien.

Le quatrième chapitre porte sur un premier essai de validation du modèle DEM d'un point de vue hydrodynamique. Cette validation est réalisée à partir de mesures expérimentales réalisées à l'IUSTI sur un lit fluidisé peu profond. Une étude de l'effet des différents paramètres numériques du traitement des collisions dans le code est également effectuée. Les limites et avantages du modèle DEM sont mis en évidence, notamment la question de l'influence du nombre de particules par paquet (ensemble de particules) sur la dynamique d'un lit fluidisé. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux décrits expérimentalement.

Dans le cinquième chapitre, nous développons les expériences que nous avons réalisées au LERMAB pour caractériser les réactions de pyrolyse et de gazéification à l'échelle de la particule. Les principaux résultats, nécessaires à la modélisation, concernent les cinétiques chimiques, la détermination des coefficients stoechiométriques des différentes réactions, ainsi que le suivi temporel de la température, du volume et de la masse des particules lors de la pyrolyse. Ceci a permis d'en déduire une loi caractéristique d'évolution de la masse volumique en fonction de la température de la particule.

Le sixième chapitre s'oriente sur la validation hydrodynamique du modèle DEM à l'échelle d'un lit fluidisé dense pour une phase dispersée monodisperse, puis dans le cas d'un écoulement de solide bi-disperse (deux classes de solides). Cette étude s'appuie sur des données expérimentales issues de la littérature, et en particulier, sur la comparaison de profils de vitesse radiaux de particules et d'indices de mélange obtenus à différentes hauteurs du lit.

Le septième et dernier chapitre constitue une étude approfondie des transferts thermiques et de matières à l'échelle d'une particule isolée, avec une simulation numérique réalisée dans les mêmes conditions opératoires que l'expérience de pyrolyse décrite dans le chapitre 5, et à l'échelle d'un lit fluidisé dense. Cette dernière simulation constitue une étude de faisabilité pour la simulation 3D de la pyrolyse de particules de biomasse immergées dans un lit fluidisé dense. Les résultats préliminaires sont analysés de manière qualitative. Ces études finales mettent en évidence l'influence de la pyrolyse sur l'hydrodynamique du lit fluidisé, dont le fort dégagement gazeux provoque une modification importante du comportement du lit.



Première partie

État de l'art sur la gazéification de  
la biomasse



## Chapitre 1

# Procédés de gazéification

---

*La gazéification est une technologie de conversion thermochimique de la biomasse en gaz combustible. Inventée à la fin du XVIII<sup>ème</sup> siècle, elle entraîne le développement du gaz de ville à partir de charbon lors de la révolution industrielle. À la fin de la guerre, les autres combustibles étant meilleur marché, la gazéification fut abandonnée. Cependant, depuis les chocs pétroliers des années 70 et plus récemment l'émergence des soucis environnementaux formalisés par les accords de Kyoto en 1997, l'utilisation de la biomasse et, plus particulièrement la gazéification, connaît un regain d'intérêt. Quelles sont les principales réactions permettant la gazéification ? Qu'entend-on par biomasse ? En quoi cette énergie est-elle "renouvelable" ? Quelles sont les différentes technologies existantes ? Quels sont les verrous technologiques et scientifiques ? Ce chapitre décrit les différentes étapes régissant le processus de gazéification, son origine, ses voies de valorisation, son évolution, la nature du combustible, les ressources en énergie disponibles, et les enjeux issus de cette technologie.*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>Introduction</b> . . . . .	<b>15</b>
<b>1.1 La biomasse : le bois</b> . . . . .	<b>16</b>
1.1.1 Généralités sur la biomasse . . . . .	16
1.1.2 Le bois . . . . .	16
1.1.2.1 Analyse moléculaire . . . . .	17
1.1.2.2 Analyse élémentaire . . . . .	19
<b>1.2 La gazéification</b> . . . . .	<b>20</b>
1.2.1 Bref historique . . . . .	20
1.2.2 Mécanismes mis en jeu lors de la gazéification . . . . .	21
1.2.3 Valorisation de la gazéification de la biomasse . . . . .	22
<b>1.3 Les procédés de gazéification</b> . . . . .	<b>24</b>
1.3.1 Les procédés à lit fixe . . . . .	25
1.3.1.1 Les procédés à lit fixe : co-courant ou "downdraft" . . . . .	25
1.3.1.2 Les procédés à lit fixe : contre-courant ou "updraft" . . . . .	26
1.3.1.3 Les procédés à lits étagés . . . . .	27
1.3.2 Les procédés à lit fluidisé . . . . .	28
1.3.2.1 Les procédés à lit fluidisé dense . . . . .	28
1.3.2.2 Les procédés à lit fluidisé circulant . . . . .	29
1.3.2.3 Les procédés à lit fluidisé entraîné . . . . .	31
1.3.3 Les procédés de gazéification à lits fluidisés étagés . . . . .	31
1.3.4 Analyse comparative des procédés de gazéification existants . . . . .	32
<b>1.4 Principaux verrous technologiques</b> . . . . .	<b>34</b>
1.4.1 État de maturité des technologies . . . . .	34
1.4.2 1 <sup>er</sup> verrou : les goudrons . . . . .	35
1.4.3 2 <sup>nd</sup> verrou : la variabilité de la ressource et hétérogénéité de sa composition . . . . .	36
<b>1.5 Les enjeux scientifiques</b> . . . . .	<b>37</b>
1.5.1 1 <sup>er</sup> enjeu : Effets multiéchelles . . . . .	38
1.5.2 2 <sup>ème</sup> enjeu : Aspect multiphysique et phénomènes couplés . . . . .	38
1.5.3 3 <sup>ème</sup> enjeu : La modélisation et les outils de simulation numériques . . . . .	39
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>39</b>

---

## Introduction

La gazéification est un procédé de plus de deux siècles d'âge, qui utilisait à l'origine du charbon minéral comme matière première. Mais aujourd'hui, et à la faveur des différentes crises pétrolières et des contraintes environnementales, il y a un regain d'intérêt pour l'utilisation de la biomasse dans les réacteurs de gazéification. Les enjeux de ce procédé sont liés à ceux de la biomasse-énergie. La gazéification ouvre la possibilité de passer d'une mono-valorisation thermique de la biomasse, via la combustion, à une conversion thermo-chimique permettant de produire un gaz riche en  $H_2$ ,  $CO$ , et  $CH_4$  valorisable sous de multiples formes (Figure 1.5) : électricité, chaleur, méthane, biocarburants, hydrogène. On utilise les capacités de la biomasse à capter et stocker le dioxyde de carbone, pour obtenir un bilan de gaz à effet de serre quasi-nul lors de sa valorisation énergétique.

La gazéification présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle utilise un combustible considéré comme un déchet, contribuant ainsi à la valorisation énergétique des rébus, importante préoccupation à l'heure actuelle. De plus, elle présente un bilan de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) équilibré. Le cycle de carbone est, en effet, court : les rejets de  $CO_2$  dus au procédé sont absorbés par les végétaux pour fabriquer leur matière organique. Ces derniers sont utilisés ensuite comme combustible, "bouclant" ainsi le cycle. Par ailleurs, une telle utilisation de la biomasse évite sa décomposition naturelle qui produit du méthane, beaucoup plus nocif que le  $CO_2$  pour l'effet de serre. Puis, récemment il a été observé que les gazogènes permettaient de transformer les bois traités contenant notamment des métaux lourds, sans émettre ces polluants dans l'atmosphère [334]. L'oxydation étant partielle, la raréfaction de l'oxygène disponible limite l'augmentation de la température au sein du réacteur et ainsi, la sublimation des métaux lourds, qui se retrouvent dans les cendres, et deviennent faciles à traiter. Cette découverte ouvre de grandes perspectives. La gazéification de la biomasse est donc un moyen de production d'énergie renouvelable et relativement "propre", respectant l'esprit des accords de Kyoto. Son coût environnemental final dépend essentiellement des conditions de collecte et de transport du combustible. À cela s'ajoutent les rejets d'un moteur ou d'une turbine à gaz selon l'utilisation faite du biogaz. Les émissions sont semblables à celles obtenues en utilisant du gaz naturel. Le biogaz présente toutefois quelques particularités : faible pouvoir calorifique mais la combustion est améliorée par la présence d'hydrogène. Comparativement à l'emploi de gaz naturel, le rendement est légèrement inférieur, les émissions d'oxydes d'azote ( $NO_x$ ) et d'hydrocarbures imbrûlés sont réduites tandis que celles de monoxyde de carbone augmentent significativement [14].

En parallèle, le marché des particuliers pourrait être atteint par le biais d'un gazogène de petite taille et de faible coût. Les économies liées à la production de quantités plus significatives de gazogènes seraient à même de rendre cette technologie économiquement viable. À plus long terme, d'autres perspectives pour la gazéification devraient s'ouvrir. La raréfaction des ressources fossiles peut conduire à l'utilisation des gazogènes pour produire des combustibles gazeux (hydrogène, méthane) ou liquides (procédé de Fischer-Tropsch) ainsi que de produits chimiques (benzène, naphthalène...). L'utilisation des piles à combustible peut améliorer le rendement des installations et réduire les émissions polluantes.

Actuellement le coût d'installation du kW<sub>e</sub> est de l'ordre de 2000€[355] pour un gazogène de type co-courant, ce qui rend cette technologie onéreuse et freine son développement. Ce handicap est compensé par les avantages techniques de la gazéification précédemment évoqués.

Dans ce premier chapitre d'introduction à la gazéification, nous avons choisi de présenter d'abord la composition d'une biomasse bien connue «le bois», puis les mécanismes de la gazéification et de sa valorisation. Nous développerons ensuite les différents procédés utilisés pour la gazéification. Enfin, nous présenterons les verrous technologiques et scientifiques associés.

## 1.1 La biomasse : le bois

### 1.1.1 Généralités sur la biomasse

Dans sa définition la plus large, la biomasse regroupe toute matière organique d'origine animale, végétale ou humaine. Les résidus organiques découlant des activités humaines, comme les déchets quotidiens, sont également inclus dans cette définition. De manière générale, on considère plusieurs types de biomasse [215] :

- la biomasse de source forestière, comprenant les produits de l'exploitation directe des forêts (écorce...), et également les rejets des industries (sciure...).
- Les cultures énergétiques, qui sont des plantations où la biomasse est destinée uniquement à la production d'énergie.
- La biomasse agricole, dérivée des cultures agro-industrielles : coton, paille, maïs, cannes à sucre, bagasse...
- Les déchets générés par l'activité humaine au quotidien (ordures ménagères).
- La biomasse aquatique (algues).

Cette étude s'intéressera exclusivement au bois qui constitue un gisement important en France [104].

### 1.1.2 Le bois

Le bois, matière organique, apparaît d'un point de vue macroscopique comme un matériau composite naturel. Il est caractérisé par une très forte hétérogénéité de ses propriétés d'une essence à l'autre, d'un arbre à l'autre de la même essence, et également au sein même d'un arbre (voir Figure 1.1).

Le bois est constitué d'une matière ligneuse et compacte qui compose les branches, le tronc et les racines des arbres et des arbrisseaux. Ses principaux composants chimiques sont le carbone, l'oxygène et l'hydrogène. C'est également une matière organique principalement constituée de cellulose et de lignine renfermant un faible pourcentage d'éléments minéraux et d'une part d'humidité variable. Le bois peut être considéré comme un "puits de carbone" : La production d'une tonne de bois absorbe 1,5 tonne de gaz carbonique et rejette 1,1 tonne d'oxygène dans l'atmosphère. Chaque année, près de 100 millions de tonnes de carbone sont ainsi absorbées par les forêts européennes.

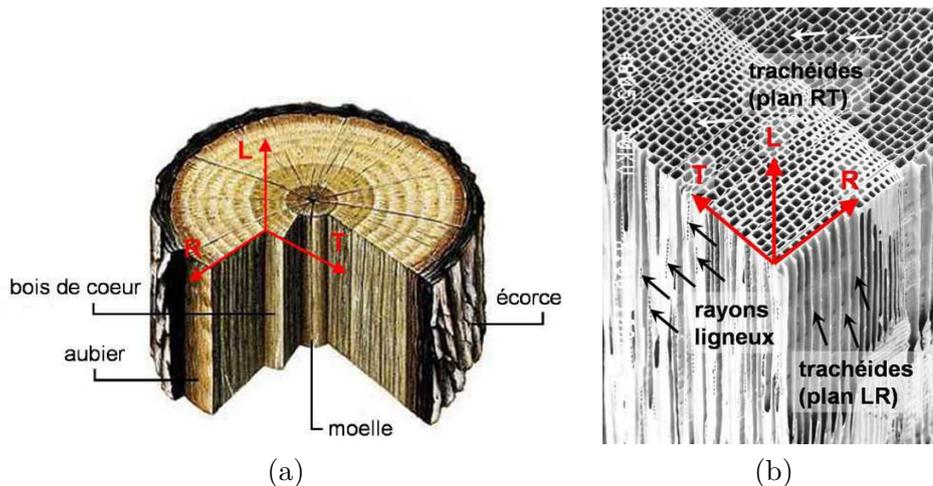


Figure 1.1 – (a) : Directions orthotropiques de l'arbre et (b) : Structure anatomique du bois [33].

### 1.1.2.1 Analyse moléculaire

Les constituants chimiques du bois peuvent être classés en 2 groupes de substances (Figure 1.2).

- les substances macromoléculaires des parois cellulaires (cellulose, hémicellulose et lignine) présentes en quantité abondante dans toutes les essences.
- Les substances de faible poids moléculaire (extraits, minéraux) généralement plus spécifiques de certaines espèces de bois.

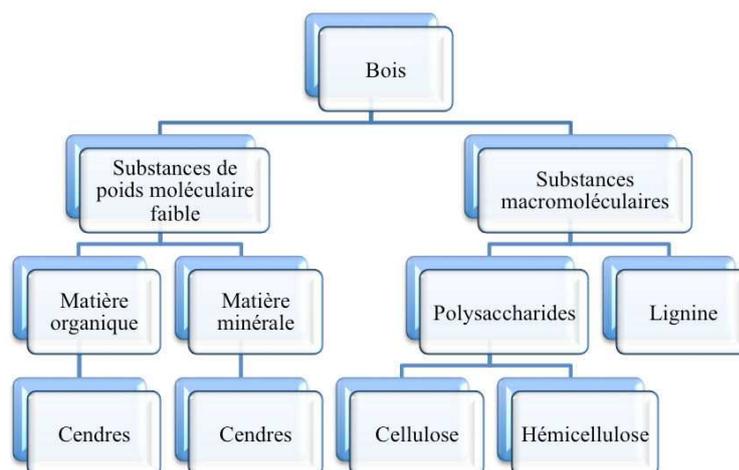


Figure 1.2 – Schéma général des constituants chimiques du bois.

Le bois est composé à plus de 95% de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Comme il est spécifié dans le paragraphe précédent, la composition du bois peut varier sensiblement selon les essences, les individus et même selon l'emplacement du bois dans l'arbre. Le tableau (Tableau 1.1) reprend les résultats de plusieurs recherches menées par Roesyadi [284] et Alen et al. [16].

Tableau 1.1 – Composition chimique de différents bois.

Espèces de bois	Cellulose %	Hémicellulose %	Lignine %	Extractibles %	Cendres %
Feuillus américains	43 - 47	25 - 35	16 - 24	2 - 8	
Feuillus français	40 - 46	21 - 29	20 - 26	1 - 5	
Bois tropicaux	42 - 50	14 - 18	28 - 32	1 - 8	
Résineux américains	40 - 42	25 - 29	25 - 31	1 - 5	
Pins sylvestre	40,8	25,9	29,5	3,4	0,4

- La cellulose

La cellulose, qui constitue la paroi des cellules, est le composé majeur du bois : elle représente 40 à 50% de sa masse totale. C'est un polymère de glucose (polysaccharide) de formule générale  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Elle est formée d'une longue chaîne dont le degré de polymérisation peut atteindre 3000 pour le bois. La chaîne, dont le motif répétitif est la cellobiose, a une structure linéaire qui confère au bois son caractère fibreux.

- Les hémicelluloses

Les hémicelluloses comptent pour 15 à 25% dans la masse totale du bois. Ce sont également des polysaccharides, mais de structure plus complexe que la cellulose. Les polymères sont formés de différents types de monomère et leur composition est variable en fonction des espèces. Les chaînes sont moins longues que celle de la cellulose (avec un degré de polymérisation inférieur à 200) mais sont, par contre, davantage ramifiées. Lors de la pyrolyse, les hémicelluloses sont les premières à être dégradées.

- La lignine

La lignine, qui constitue la matrice rigide du bois, représente 20 à 30% de sa masse totale. Elle résulte de la polymérisation de 3 alcools phénoliques et présente une masse moléculaire élevée. La structure de la lignine est complexe et encore mal connue à ce jour, en raison de la difficulté à l'isoler des autres composés du bois sans la dégrader. C'est le composé le plus stable thermiquement.

- Les composés extractibles

Les composés extractibles sont des constituants pouvant être extraits du bois par des solvants organiques (éthanol, acétone, dichlorométhane). La teneur en extractibles varie d'une espèce à une autre, de 1% sur masse sèche pour un feuillu à 4 - 10% pour un résineux. Certains de ces composés sont toxiques pour les bactéries, les champignons et les termites, d'autres confèrent au bois sa couleur ou son odeur. Leur décomposition thermique serait similaire à celle des lignines mais avec une vitesse supérieure à basse température [286].

- *Les inertes*

Les inertes constituent des matériaux lignocellulosiques qui contiennent des matières minérales en proportion massique à hauteur de 0,3 à 1%, avec des teneurs pouvant atteindre 7% pour les essences tropicales [156]. Dans le cas de la valorisation énergétique, ces minéraux constituent ce qu'on appelle couramment des cendres. La composition des cendres varie en fonction de l'essence et surtout du lieu de croissance de l'arbre [156] (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 – Composition des cendres issues de la biomasse

Composé	%massique
K <sub>2</sub> O	15 - 40
CaO	12 - 55
MgO	10 - 20
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	3 - 25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3-16

Dans la littérature, lorsqu'un matériau est utilisé comme combustible, il est courant de distinguer différents types d'analyse pour le caractériser. L'analyse élémentaire permet de déterminer la composition chimique élémentaire du combustible. Les analyses thermogravimétriques permettent d'en déterminer l'humidité, le taux de volatils, le taux de carbone fixe ainsi que le taux de cendres. Finalement, le pouvoir calorifique supérieur du combustible est défini au travers d'essais en bombe calorimétrique. Les résultats de la caractérisation de différents types de bois et de biomasse sont décrits dans les paragraphes suivants.

### 1.1.2.2 Analyse élémentaire

Le bois sec est composé principalement de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et d'azote. Il contient néanmoins d'autres composés comme le soufre et des minéraux. Les analyses élémentaires effectuées sur le matériau bois ont révélé que, malgré la diversité des polymères constituant le bois et en dépit de leur proportion relative variable, le rapport C-H-O reste presque constant quelles que soient les essences. Le Tableau 1.3) rapporte les résultats sur des essences de bois et biomasses.

Tableau 1.3 – Composition élémentaire de plusieurs types de bois et de biomasse (% de masse sur matière sèche) à partir de l'étude faite par Rossi (1984) [285].

Espèces de bio-masse	C	H	O	N	S	cendres	H/C	O/C
Chêne noir	49	6	43,5	0,2	0,02	0,34	1,48	0,67
Pin douglas	50,6	6,2	43	0,1	0,02	0,1	1,46	0,64
Aulne rouge	49,6	6,1	43,8	0,1	0,07	0,41	1,47	0,66
Déchet de coton	42,8	5,1	35,4	1,5	0,55	14,7	1,43	0,62
Mout de raisin	54,9	5,8	32,1	2,1	0,21	4,85	1,27	0,44
Noyau de pêche	49,1	6,3	43,5	0,5	0,02	0,05	1,55	0,66
Son de riz	38,3	4,4	35,5	0,8	0,06	21	1,36	0,69
<b>Moyenne</b>							<b>1,44</b>	<b>0,66</b>

Différentes études ont été menées pour trouver une formule brute approchée du bois, modélisée sous la forme CH<sub>y</sub>O<sub>x</sub>. Ces informations sont regroupées dans des bases de données de

plus en plus complètes [8] [134]. Suite à cette constance des rapports H/C et O/C présentée dans le Tableau 1.3, la formule brute  $\text{CH}_{1,44}\text{O}_{0,66}$  correspond à la composition moyenne obtenue pour la biomasse [81]. La composition massique correspondante est la suivante : 50% de C, 6% de H et 44% de O. Cette formule a été reprise par Strehler (2000) [309] afin d'y intégrer la proportion d'azote, la formule brute devient alors :  $\text{CH}_{1,395}\text{O}_{0,645}\text{N}_{0,002}$ . Notons que le soufre, bien qu'analysé, est présent en quantité négligeable devant l'azote si bien qu'il n'est pas pris en compte dans les formules brutes précédentes.

La forte teneur en oxygène du bois entraîne une diminution de son pouvoir calorifique par rapport à celui des matières fossiles. La teneur du bois en azote et en soufre est faible en comparaison à celle des charbons minéraux, ou des combustibles fossiles : le taux de cendres des déchets agricoles s'étale entre 10 et 15% [8], celui des charbons minéraux peut atteindre 20% [114] [351] [357]. La composition des cendres du bois varie également en fonction de l'essence, mais les principaux constituants restent le calcium, le potassium et le magnésium.

## 1.2 La gazéification

La gazéification est un procédé thermochimique permettant de transformer un combustible solide (charbon, bois, autres biomasses) en gaz combustible. L'utilisation de ce dernier dans un moteur à combustion, un four ou une turbine produit de la chaleur et/ou de l'électricité. Ce procédé est relativement propre, dégageant peu de toxines et d'oxydes d'azote (NOx) [275].

Les goudrons, principal "verrou technologique" du procédé, sont produits lors de la pyrolyse puis oxydés et craqués thermiquement pendant la phase d'oxydation et enfin craqués catalytiquement dans la zone de réduction.

### 1.2.1 Bref historique

La gazéification est une technologie de conversion thermochimique de la biomasse en gaz combustible. Inventée à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle simultanément en Angleterre et en France, elle entraîne le développement du gaz de ville à partir du charbon lors de la révolution industrielle. Celui-ci permet alors l'éclairage public. Mais à partir de 1930, le développement du réseau d'alimentation du gaz naturel a réduit l'impact de ce système de transformation d'énergie. En 1921, Imbert invente le gazogène à charbon de bois de type lit fixe co-courant. Deux ans plus tard, il adapte la gazéification à un véhicule. Avec la seconde guerre mondiale et la réquisition de l'essence, les gazogènes réapparaissent tant de série sur les nouveaux modèles que sur les véhicules existants. Environ un million de véhicules sont alors équipés de cette technologie (Figure 1.3) principalement en France et en Allemagne.

L'Asie constitue également un territoire de développement de la gazéification, avec plus de 100 000 voitures à gazogène en circulation durant la seconde guerre mondiale. Il s'agit alors de gazogènes de petite taille avec des rendements aléatoires. A la fin de la guerre, les autres combustibles étant de meilleur marché, la gazéification fut abandonnée [275]. Face aux coûts d'importation des ressources énergétiques, les pays en voie de développement ont continué le développement des gazogènes. L'Inde a ainsi initié une politique énergétique incitative pour la gazéification depuis les années 80. Les résultats, mitigés dans un premier



Figure 1.3 – Photographie : voiture Citroen avec sa remorque à gazogène à Paris [3].

temps, ont conduit à l'apparition d'un marché réel à la fin des années 90 : 1800 gazogènes installés avec subventions, 400 sans [27].

En Chine, l'essor de la gazéification est plus récent mais semble durable, 40 entreprises étant déjà spécialisées dans ce secteur pour la production d'électricité et de chaleur, principalement en utilisant comme combustible les déchets de culture du riz (balle de riz). En 1990, on comptait 150 gazogènes en fonctionnement.

En Europe, il faudra attendre la prise de conscience des enjeux liés aux changements climatiques pour voir réapparaître l'intérêt pour la filière gazéification.

### 1.2.2 Mécanismes mis en jeu lors de la gazéification

La gazéification désigne un processus de transformation thermochimique de la biomasse qui se déroule généralement en trois opérations unitaires endothermiques (Figure 1.4) :

- Une phase de séchage intégrée ou non au réacteur de gazéification.
- Une phase de pyrolyse qui produit, sous l'effet de la chaleur et absence d'agent oxydant, des matières volatiles ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et hydrocarbures gazeux appelés « goudrons ») et du charbon essentiellement constitué de carbone fixe.
- Une phase de gazéification proprement dite, étroitement liée à la phase de combustion qui, par des réactions thermochimiques complexes convertit le carbone fixe en un gaz combustible riche en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  appelé « gaz de synthèse », ou « syngas » en anglais.

Cet apport énergétique, pour assurer ces trois phases, peut être généré de différentes façons :

- par la combustion à l'oxygène d'une partie de la biomasse, du charbon pyrolysé et des gaz dans les procédés d'oxyvapo-gazéification.
- par une source externe. La chaleur peut être introduite au moyen d'un caloporteur solide, par la conduction à travers les parois ou par immersion d'éléments chauffants : procédés de pyrolyse rapide/vapo-gazéification.

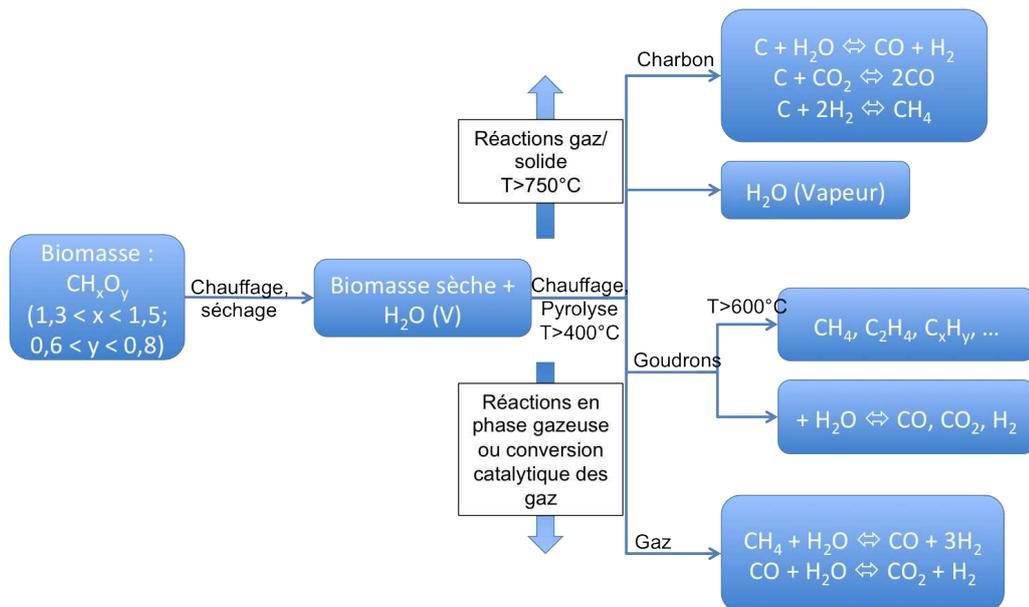


Figure 1.4 – Schéma descriptif des réactions types lors de la gazéification [166].

### 1.2.3 Valorisation de la gazéification de la biomasse

Le bois est depuis longtemps valorisé par combustion dans des chaudières à bois. Les technologies sont éprouvées et offrent de bons rendements mais sont limitées à une simple production de chaleur. La gazéification transforme le bois en gaz combustible, riche en hydrogène et en monoxyde de carbone, avec un pouvoir calorifique inférieur de 4 à 6  $MJ.Nm^{-3}$ . Ce gaz pauvre peut être valorisé dans différents types d'application (Figure 1.5).

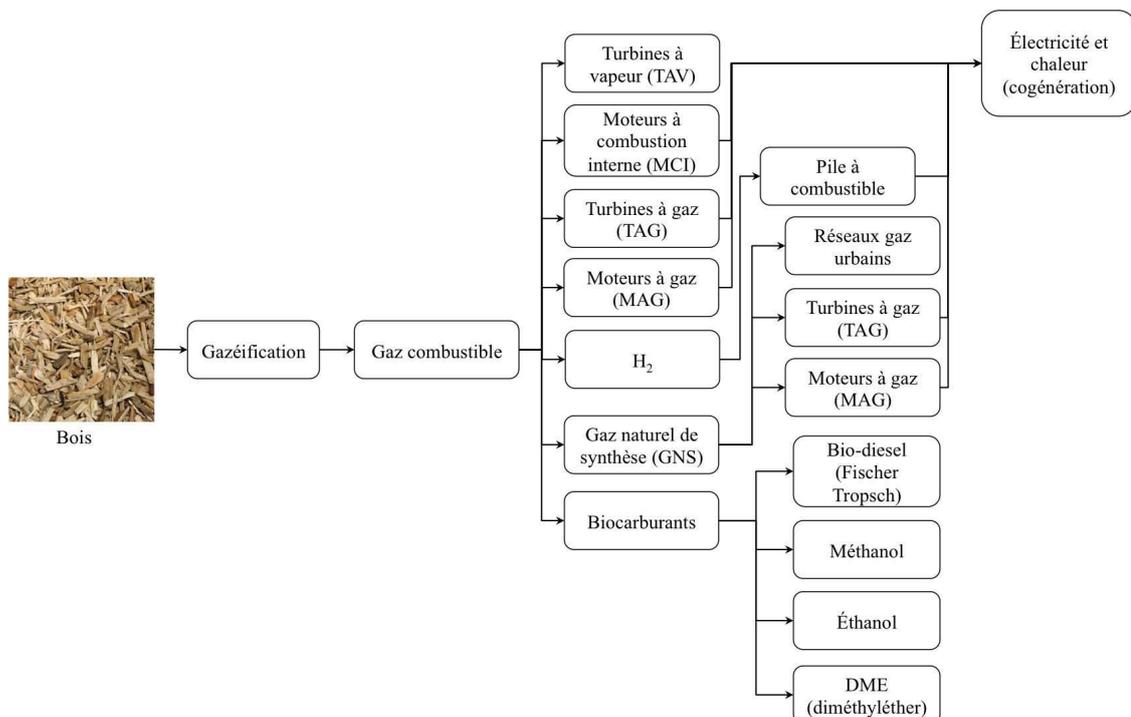


Figure 1.5 – Principales filières de valorisation de la gazéification.

**Électricité et chaleur** L'application fondamentale, et la plus courante du gaz issu de la gazéification, est le couplage avec un moteur pour la cogénération d'électricité et de chaleur. En fonction des niveaux de puissance et de la richesse énergétique du gaz, plusieurs types de moteur sont utilisés :

- Les moteurs à combustion interne (MCI) ou moteurs à gaz (MAG) sont des moteurs dont l'allumage est spontané lors de l'injection du carburant, par phénomène d'auto-inflammation lié aux températures élevées dans la chambre de combustion (moteur diesel) ou par étincelle (moteur à essence avec une bougie d'allumage). Ces moteurs peuvent fonctionner à 100% de gaz de gazéification ou avec 10 à 25% de diesel. Pour cette dernière catégorie, on parle alors de moteur "dual fuel", cette alternative de mélange permettant d'améliorer les rendements. Compte tenu de leurs faibles puissances, ces applications (MCI ou MAG) sont adaptées pour l'électrification rurale décentralisée [315].
- La Turbine à gaz (TAG) est constituée d'un compresseur (10 à 25 bar) destiné à amener l'air comprimé dans une chambre de combustion où il doit réagir avec le gaz de gazéification sous haute pression. Les fumées de combustion sous haute pression et haute température (environ 1200°C) se détendent dans les pales d'une turbine qui entraîne ainsi un arbre lié à un générateur d'électricité. Ces applications sont destinées aux grandes puissances et sont très exigeantes en terme de pureté de gaz.
- La turbine à vapeur (TAV) permet de fournir de la chaleur par combustion du gaz de gazéification, et, à travers un échangeur, de produire de la vapeur d'eau pour alimenter la turbine.

Un intérêt de la gazéification est la possibilité de coupler les turbines à vapeur (TAV) avec les turbines à gaz (TAG) et d'additionner ainsi les rendements. Ceci est possible en récupérant la chaleur produite par la combustion du gaz dans les TAG pour produire de la vapeur d'eau utilisée par la suite dans les TAV.

**Gaz naturel de synthèse (GNS)** Le gaz de synthèse produit par gazéification peut être transformé en un gaz essentiellement constitué de méthane avec des caractéristiques proches de celles du gaz naturel; on l'appelle alors Gaz Naturel de Synthèse (GNS). Le GNS peut-être valorisé dans les moteurs et turbines à gaz (MAG et TAG) sans aucune modification des équipements, ou alors injecté dans les réseaux urbains de gaz domestique.

**Biocarburant (bio-diesel, méthanol, éthanol, DME)** Aujourd'hui les procédés de gazéification sont orientés vers la production des "biocarburants" dits de seconde génération.

La synthèse Fischer-Tropsch permet la production d'un biodiesel très pur (comparé au gazole d'origine fossile, puisque ne comportant pas de soufre) et compatible avec les moteurs existants. Elle repose sur la réduction catalytique des oxydes de carbone par l'hydrogène en vue de les convertir en hydrocarbures de différentes longueurs de chaîne carbonée selon les réactions suivantes :

- $nCO + 2nH_2 \implies (-CH_2)_n + nH_2O$
- $nCO + (n + \frac{m}{2})H_2 \implies C_nH_m + nH_2O$

Le principe général de la réaction de Fischer-Tropsch s'est beaucoup enrichi depuis l'origine, et a donné naissance à des procédés et appellations plus génériques, telles que CTL (Coal to Liquids), GTL (Gas to Liquids), BTL (Biomass to Liquids), parfois décrits génériquement par "XTL".

**Production d'hydrogène** Un intérêt important de la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse est son utilisation potentielle pour l'alimentation de piles à combustible (PAC). En effet, le gaz de synthèse de gazéification, riche en hydrogène, peut constituer une bonne source d'hydrogène, néanmoins l'essor des filières de PAC se heurte aujourd'hui à la problématique des moyens de transport et de stockage de l'hydrogène. La pile à combustible permet la production d'électricité sur la base du principe inverse d'électrolyse de l'eau à l'intérieur de modules formés de deux électrodes (anode et cathode) et d'un électrolyte. Cette technologie a plusieurs atouts (compacité, non rejets de CO<sub>2</sub> dans les villes, moins bruyant, bon rendement énergétique) par rapport à l'utilisation des gaz dans les moteurs, d'où l'enjeu que constitue aujourd'hui le développement de ces filières.

## 1.3 Les procédés de gazéification

Il existe deux grands types de procédé de gazéification :

- à lit fixe
- à lit fluidisé (voir Annexe B)

Leurs principes de fonctionnement restent similaires dans la mesure où toutes les étapes thermochimiques sont présentes. Ces gazogènes se distinguent par le mode d'introduction de la biomasse, l'agent oxydant, la nature du réacteur ou encore le mode d'évacuation des cendres. Récemment, les gazogènes à lit entraîné, variante du lit fixe pour les grandes puissances, se développent pour la production d'électricité à haut rendement à partir de charbon (Figure 1.6).

Le choix d'un type de procédé est guidé par différents paramètres tels que :

- la taille de l'installation
- le combustible utilisé
- l'usage du gaz produit
- le coût d'investissement

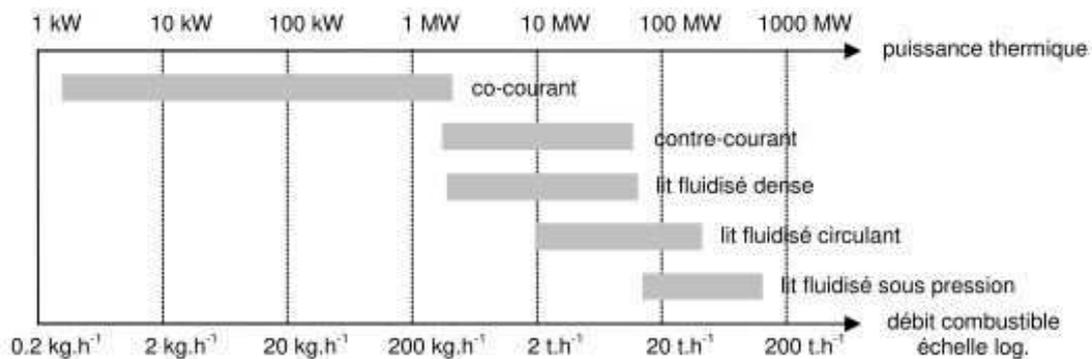


Figure 1.6 – Puissance thermique estimée pour chacun des procédés en fonction du débit d'entrée de matière première [84].

### 1.3.1 Les procédés à lit fixe

Les procédés à lit fixe sont en général de construction simple et robuste. Dans ces procédés, le combustible biomasse forme un lit dense au sein du réacteur et se déplace verticalement. Différentes conceptions de réacteurs en lit fixe existent, on distingue ainsi les procédés à lit fixe co-courant et contre-courant.

#### 1.3.1.1 Les procédés à lit fixe : co-courant ou "downdraft"

Dans les procédés à co-courant, la biomasse et l'air sont introduits en partie haute du réacteur (Figure 1.7). La zone d'injection de l'air présente parfois une restriction de diamètre (gorge) qui définit une zone à haute température favorable à l'oxydation des matières volatiles et au craquage des goudrons. La teneur en goudrons dans le gaz de synthèse est beaucoup plus faible que dans le cas d'un procédé à contre-courant. Il existe par contre un risque de fusion des cendres impliquant une maintenance élevée.

- Principe de fonctionnement & caractéristiques : Ce gazéifieur atmosphérique est destiné à la gazéification de la biomasse. Le gaz produit est pauvre, de pouvoir calorifique inférieur (PCI) compris entre 4,5 et 5,8 MJ/Nm<sup>3</sup>, et de composition adaptée aux moteurs thermiques conventionnels.
- Consommation : 4 à 400 kg masse sèche/h
- Granulométrie : 5 à 100 mm
- Humidité : <20%
- Rendement énergétique de conversion : de 70 à 85 %. La production des gaz prend place dans le réacteur, qui est alimenté en biomasse par le haut du réacteur, par une vis. Les cendres sont extraites en fond de réacteur. À la sortie du réacteur, le gaz est à une température de 400 à 600°C et contient un certain nombre de polluants. Avant d'être injecté dans un moteur de gaz standard, le gaz est refroidi et passe par différents traitements : refroidissement, lavage à l'eau et filtration.
- Composition des gaz : CO = 20-25% ; H<sub>2</sub> = 11-17% ; CH<sub>4</sub> = 2-3% ; CO<sub>2</sub> = 9-13% ; N<sub>2</sub> = 48-54%.

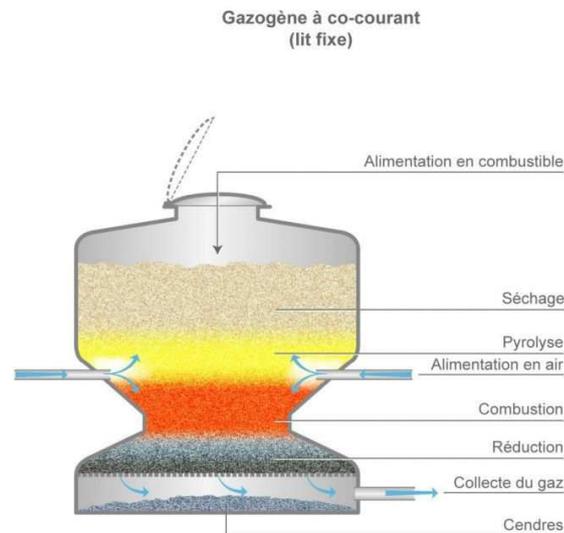


Figure 1.7 – Schéma de fonctionnement d'un gazogène à co-courant [1].

- Teneur en goudrons : faible : 0,1 à 1 g/m<sup>3</sup>.
- Déchets traités : Bois forestiers, résidus de scieries et de menuiseries, chutes, sciures, écorces.

#### 1.3.1.2 Les procédés à lit fixe : contre-courant ou "updraft"

Dans les procédés à contre-courant, l'alimentation en biomasse se fait en partie haute tandis que l'air est introduit par le bas (Figure 1.8). Les procédés à contre-courant ont l'avantage d'accepter des biomasses avec un taux d'humidité important mais le gaz produit est fortement chargé en goudrons. En effet, ceux-ci ne traversant pas de zone chaude avant de quitter le réacteur, il n'y a pas de possibilité de craquage thermique de ces goudrons. Leur concentration importante dans le gaz de synthèse rend les procédés à contre-courant inadaptés à l'alimentation des moteurs à combustion interne et des turbines à gaz pour la production d'électricité. Bien que ce type de gazogène présente un rendement élevé, le gaz produit est généralement brûlé en chaudière ou dans un moteur à combustion externe pour la cogénération (faible rendement électrique, < 20 % avec moteur Stirling).

- Principe de fonctionnement & caractéristiques : Utilisé pour la production d'électricité et de chaleur, ce gazéifieur est conçu comme un four vertical, cylindrique réfractorisé dans lequel on introduit à la base de l'air de combustion humide par l'intermédiaire d'une grille de distribution. L'alimentation des plaquettes de bois se fait en continu par le dessus du gazéifieur. Un dispositif de contrôle de niveau sert comme régulateur mécanique de contrôle du débit de solide introduit.
- Composition des gaz avec de l'oxygène : H<sub>2</sub> = 15-18 % ; CO = 25-28 % ; CO<sub>2</sub> = 7-10 % ; O<sub>2</sub> = 0-2 % ; CH<sub>4</sub> = 3-5 % ; N<sub>2</sub> = reste (% vol. sur sec).
- Température de gazéification : entre 800 et 1000 °C.
- Agents de gazéification : vapeur d'eau et dioxyde de carbone.

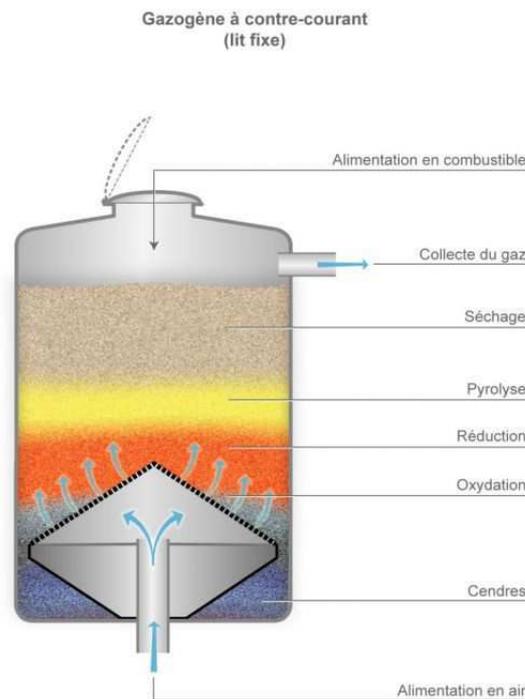


Figure 1.8 – Schéma de fonctionnement d'un gazogène à contre-courant [1].

- Déchets traités : Bois et ses résidus, écorces. L'humidité du combustible peut atteindre 50 %.

### 1.3.1.3 Les procédés à lits étagés

Le principe du procédé étagé est dérivé de celui des gazéificateurs à co-courant, mais contrairement à ces derniers, les deux étapes principales de pyrolyse de la biomasse et gazéification du charbon sont réalisées dans deux réacteurs physiquement distincts (Figure 1.9). Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse dans lequel la biomasse est séchée puis pyrolysée selon des conditions opératoires maîtrisées. Puis, les matières volatiles produites sont entraînées vers le second réacteur où un faible apport d'air permet leur combustion partielle. Les gaz chauds obtenus (vapeur d'eau et dioxyde de carbone entre 900 et 1100 °C) réagissent avec le charbon produit lors de la pyrolyse pour générer le gaz de synthèse. Ce type de réacteur a l'avantage de permettre une conduite optimale des deux étapes, qui peuvent être contrôlées séparément pour permettre de produire un gaz très peu chargé en goudrons ( $< 20 \text{ mg.Nm}^{-3}$ ).

- Principe de fonctionnement & caractéristiques : Ce procédé de gazéification atmosphérique des déchets est basé sur l'utilisation d'un four rotatif horizontal légèrement incliné, divisé en deux zones, fonctionnant à contre-courant entre la charge et les gaz de pyro-gazéification. Une vis d'alimentation introduit les déchets qui entrent dans la première zone où le séchage et la pyrolyse endothermique de la charge sont réalisés par le courant des gaz chauds (600-700 °C) générés dans la seconde zone. Le temps de séjour des solides dans la première zone est de l'ordre de 45 minutes.

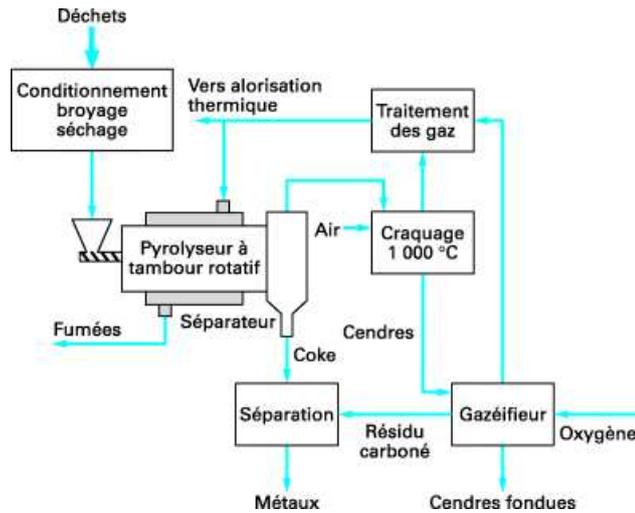


Figure 1.9 – Schéma de principe pour la gazéification en lits étagés.

De l'air est introduit par un distributeur tronconique dans une deuxième zone pour la génération de la chaleur interne et les réactions de gazéification dans une gamme de température de 750-850 °C. Le carbone résiduel étant complètement gazéifié à la sortie de cette zone après 40 minutes de temps de séjour, les cendres sont alors évacuées.

- Déchets traités : Déchets solides, Déchets Industriels Bruts.

### 1.3.2 Les procédés à lit fluidisé

Dans un procédé à lit fluidisé, les particules sont en "suspension" dans le réacteur. Cela favorise les échanges thermiques et massiques entre le gaz et le solide. Les conditions opératoires sont bien maîtrisées et les vitesses de réaction sont beaucoup plus importantes que dans les procédés à lit fixe. Cependant, la fluidisation n'est possible qu'avec des particules de petite taille (2 à 5 mm), ce qui nécessite généralement un broyage préalable de la biomasse. D'autre part, le gaz produit est fortement chargé en particules, exigeant la mise en oeuvre de traitements avant sa valorisation. Dans ce type de réacteur, les différents mécanismes de séchage, pyrolyse, oxydation homogène et hétérogène ont lieu dans une seule et même zone du réacteur.

#### 1.3.2.1 Les procédés à lit fluidisé dense

La vitesse de fluidisation est relativement faible ( $1-2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ), pour permettre le brassage des particules sans les entraîner hors du lit (Figure 1.10). Ce procédé n'est pas très souple d'exploitation, en particulier au niveau du contrôle du niveau du lit lors des variations de charge [22]. Son fonctionnement n'est optimal que si les particules sont de taille calibrée.

- Principe de fonctionnement & caractéristiques : L'alimentation du déchet ou de biomasse se fait dans le lit, habituellement composé de sable de silice ou d'alumine. Le débit d'injection d'air ou d'air enrichi en oxygène, à travers la grille de fluidisation, dépend de la composition du combustible et correspond habituellement à 30 % de la quantité nécessaire pour l'oxydation stoechiométrique, soit  $2 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  de biomasse sèche, et  $4 \text{ Nm}^3/\text{kg}$  pour les déchets plastiques.

- Températures de gazéification : entre 600 et 900 °C.
- Production de gaz : Le procédé de gazéification permet de produire environ 1,8 à 2,5 Nm<sup>3</sup> de gaz synthétique par kg de matière première, lorsque de la biomasse ou des ordures ménagères (OM) sont utilisées comme matières premières. La charge entrante doit être préparée : solides divisés de tailles inférieures à 5 cm, d'humidité initiale inférieure à 15-20 %.
- Déchets traités : Biomasse, ordures ménagères, déchets industriels : plastiques, rebus etc.

### 1.3.2.2 Les procédés à lit fluidisé circulant

La vitesse de fluidisation est plus élevée (4-6 m.s<sup>-1</sup>), si bien qu'une partie des particules du lit est entraînée hors du réacteur (Figure 1.10). Un cyclone permet de séparer la phase solide, pour la faire ensuite recirculer dans le lit. La phase solide est donc continuellement en mouvement dans le réacteur. Comparé au lit fluidisé dense, le procédé à lit fluidisé circulant dispose d'une plus grande tolérance vis-à-vis du combustible. La plupart des procédés développés actuellement à l'état de démonstration sont basés sur le principe du lit fluidisé circulant.

- Principe de fonctionnement & caractéristiques : Initialement développé pour la gazéification de la biomasse, ce procédé est basé sur un réacteur atmosphérique à lit fluidisé circulant, couplé directement à un système de craquage des goudrons pour leur élimination. Le gaz produit à partir de ce procédé, à faible pouvoir calorifique, est refroidi et nettoyé dans des équipements conventionnels pour en extraire les alcalins, ammoniac et poussières, et peut alors alimenter directement des moteurs ou des turbines à gaz.
- PCI du gaz produit : de 5 à 7 MJ/Nm<sup>3</sup>.
- Déchets traités : biomasse, bois

Le procédé Repotec (Figure 1.11) est un exemple de réalisations existantes de gazéification à deux lits fluidisés : un lit fluidisé dense et un lit fluidisé circulant. Il est constitué d'un seul réacteur, un vapogazéifieur à lit fluidisé dense, où est introduite directement la biomasse (plaquettes de bois), associé à un combusteur (chambre de combustion) à lit fluidisé circulant, où est brûlé le charbon issu du gazéifieur (par sous-tirage du mélange sable/charbon au bas du lit fluidisé dense) permettant d'apporter la chaleur nécessaire à la réaction endothermique de gazéification (par réinsertion du sable "chaud" en haut du lit fluidisé dense). La température au sein du gazéifieur est aisément contrôlée à 850°C par recyclage vers le combusteur d'une petite partie du gaz de synthèse produit. Ce procédé est par lui-même largement auto-adaptatif, puisque la quantité de charbon produit lors de la pyrolyse/gazéification est inversement proportionnelle à la température de gazéification et que la température dans les réacteurs est fonction de la quantité de charbon brûlée. Le lit fluidisé circulant est constitué d'olivine (mélange de CaO, MgO) et sert de média caloporteur entre le combusteur et le gazéifieur. Ce procédé repose donc sur des technologies de lits fluidisés.

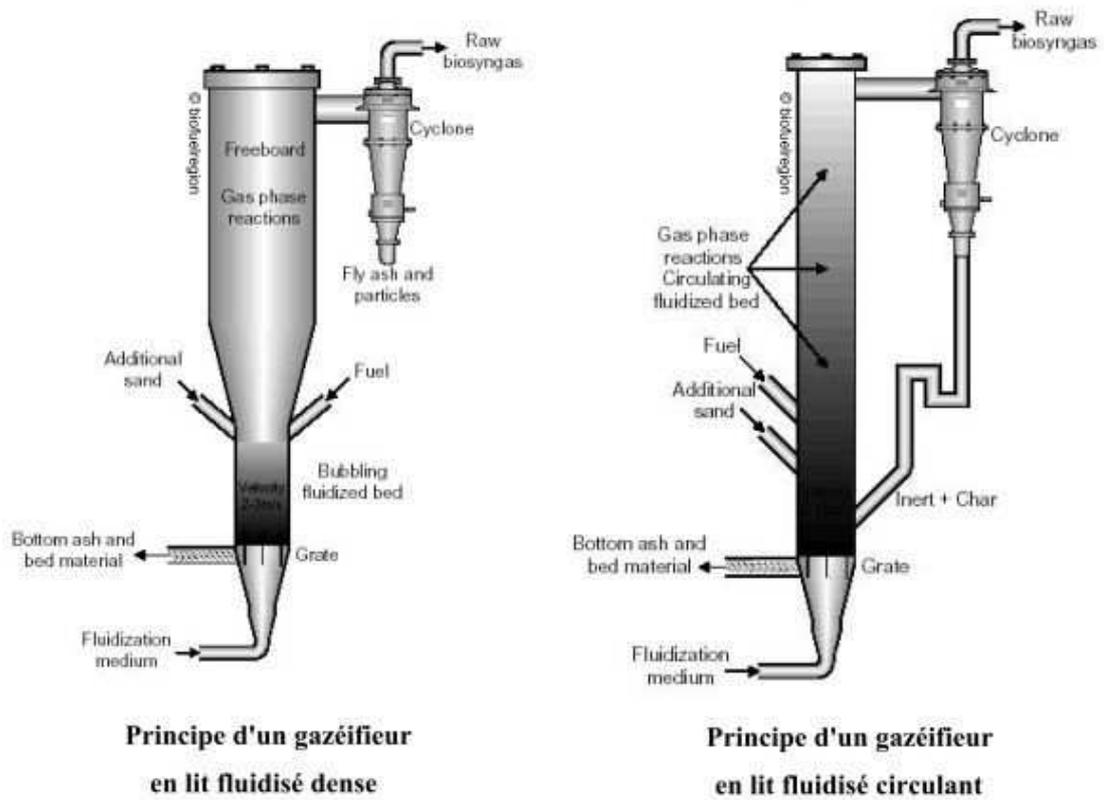


Figure 1.10 – Schéma de procédé de gazéification en lit fluidisé dense et circulant [6].

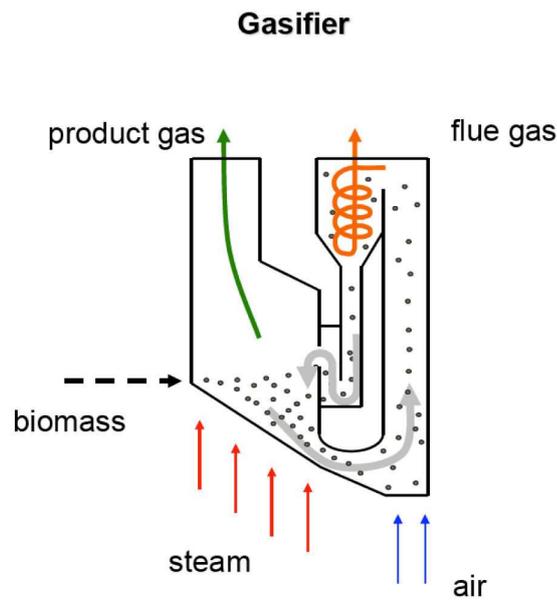


Figure 1.11 – Schéma du procédé de Repotec [146].

Il faut noter que l'homogénéisation de la température de réaction et de la concentration en matières carbonées obtenue grâce à la fluidisation permet une flexibilité par rapport à la nature du combustible. Ainsi, l'utilisation de résidus végétaux (pailles) ou de déchets ménagers préparés paraît tout à fait envisageable moyennant quelques adaptations mineures.

### 1.3.2.3 Les procédés à lit fluidisé entraîné

La vitesse de fluidisation (nettement supérieure à  $6 \text{ m.s}^{-1}$ ) est telle que la vitesse des particules est proche de la vitesse des gaz. Le combustible est introduit sous forme pulvérulente. La réaction se fait à très haute température ( $1200\text{-}1500^\circ\text{C}$ ), si bien que le gaz produit est très propre (en termes de teneur en goudrons). Cependant, le temps de séjour du solide dans le réacteur est très faible et ne permet pas la conversion totale du solide. Par ailleurs, la faible granulométrie du combustible implique des coûts de préparation importants et la complexité de la technologie la rend coûteuse et difficile à mettre en oeuvre.

### 1.3.3 Les procédés de gazéification à lits fluidisés étagés

Les procédés de gazéification à lits fluidisés étagés ont le même concept que les procédés de gazéification à lit étagés, à la seule différence que les lits sont fluidisés en régime dense.

- Principe de fonctionnement & caractéristiques : Ce procédé est basé sur une pyro-gazéification à double étage : un premier réacteur de pyrolyse lente, à basse température ( $500\text{-}600^\circ\text{C}$ ), suivi d'un gazéifieur à lit entraîné, à haute température ( $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ ). Le pyrolyseur, agité mécaniquement, est chauffé par combustion interne partielle de la charge entrante. Les gaz de pyrolyse produits sont dirigés vers le deuxième réacteur, où ils sont craqués dans une tuyère interne, coaxiale, à haute température ( $1\ 400\text{-}1\ 500^\circ\text{C}$ ), disposée en partie haute du réacteur. Le charbon produit est injecté en partie centrale du deuxième réacteur, où il est gazéifié à co-courant du flux gazeux issu de la tuyère, en lit entraîné tombant. La fraction minérale des charbons, ainsi que les poussières récupérées dans les filtres aval, sont fondues dans la tuyère et récupérées, en bas du gazéifieur, dans un bain d'eau de refroidissement, sous forme de granulés vitrifiés. Le gaz produit est refroidi par une chaudière de récupération couplée à une turbine à vapeur ou un réseau de chauffage, puis est dépoussiéré et lavé avant envoi vers un moteur thermique, couplé à un alternateur de production électrique.
- Composition typique du gaz produit à l'oxygène soufflé :  $\text{CO}_2 = 30\%$ ,  $\text{CO} = 22,3\%$ ;  $\text{H}_2 = 46,5\%$ ;  $\text{CH}_4 < 0,9\%$ ;  $\text{N}_2 = 0,3\%$  (% vol.).
- Déchets traités : Rebutts de bois, charbon, boues d'épuration, déchets industriels (agroalimentaire, biologique etc.).

Pour résumer les différentes caractéristiques de chacun des procédés de lits fluidisés, le Tableau 1.4 décrit ci-dessous permet de mettre en évidence le rendement mesuré pour certains exemples connus de procédés de gazéification.

Il semble que les procédés de gazéification ayant les meilleurs rendements sont ceux à deux lits (un fluidisé dense et un lit circulant) comme celui de Repotec, et ceux à lit entraîné comme le procédé de Carbo-V. Dans notre étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à la partie de lit fluidisé dense du procédé de Repotec.

### 1.3. Les procédés de gazéification

---

Tableau 1.4 – Produits et PCI équivalent pour différents types de gazéifieur.  $PCI_{gaz\ naturel} = 35000\text{kJ/Nm}^3$  [79].

	<b>Co-courant étagé (Xylowatt)</b>	<b>Contre courant (B&amp;W Volund)</b>	<b>Lit fluidisé (F &amp; W)</b>	<b>Double lit fluidisé (Repotec)</b>	<b>Flux entraîné (Carbo-V)</b>
$H_2$ (% <i>vol.sec</i> )	16	18	11	39	36
CO (% <i>vol.sec</i> )	19	24	17	22	38
$CH_4$ (% <i>vol.sec</i> )	2	5	6	11	0,4
Goudrons (g/Nm <sup>3</sup> )	0,02 - 0,04	60 - 80	1 - 4	2 - 5	0
PCI (kJ/Nm <sup>3</sup> )	~5000	~6000	~5000	~11000	~12000

#### 1.3.4 Analyse comparative des procédés de gazéification existants

Suite à l'étude des différents paramètres régissant le rendement des gazéifieurs, un tableau récapitulatif (Tableau 1.5), présenté ci-après, permet de mettre en évidence les avantages et inconvénients pour chaque type de réacteur de gazéification.

Tableau 1.5 – Avantages et inconvénients des différents procédés pour la gazéification de la biomasse [328].

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<p><b>Co-courant</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Simple de conception et éprouvé pour certains combustibles</li> <li>- Simple de construction</li> <li>- Taux de conversion élevé</li> <li>- Gaz relativement propre si combustible approprié</li> </ul>	<p><b>Co-courant</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Combustible homogène et de taille significative</li> <li>- Taille des installations très limitée (350kWe)</li> <li>- Possibilité de fusion des cendres dans la grille du réacteur avec blocage</li> <li>- Coût de maintenance élevé (usure)</li> </ul>
<p><b>Contre-courant</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Construction simple et robuste</li> <li>- Rendement thermique élevé</li> <li>- Plus grande souplesse vis à vis de l'humidité de la matière première</li> </ul>	<p><b>Contre-courant</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Température des gaz faible en sortie avec risque de condensation</li> <li>- Gaz très chargé en goudrons</li> <li>- Inadapté à la production d'électricité</li> </ul>
<p><b>Lit fluidisé dense</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contrôle des températures</li> <li>- Vitesses de réaction élevées</li> <li>- Bon contact solide/gaz</li> <li>- Construction relativement simple et opérationnelle</li> <li>- Nécessite des particules de faible taille</li> <li>- Pas de limite de taille</li> <li>- Traitement catalytique dans le lit possible</li> </ul>	<p><b>Lit fluidisé dense</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Taille minimale pour être économique (20MWe)</li> <li>- Taux de particules dans les gaz élevée</li> <li>- Pertes de C avec cendres par entrainement limitant les rendements</li> <li>- Humidité faible &lt; 20%</li> <li>- Taux de goudrons modéré à élevé</li> </ul>
<p><b>Lit fluidisé circulant</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contrôle de température et vitesse de réaction</li> <li>- Grande tolérance par rapport au combustible (type, taille)</li> <li>- Taux goudrons dans les gaz modérés</li> <li>- Pas de limite de taille</li> </ul>	<p><b>Lit fluidisé circulant</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Taux de particules dans les gaz élevé</li> <li>- Humidité faible &lt; 20%</li> <li>- Perte de C avec les cendres</li> <li>- Nécessite des particules de faible taille pour bénéfice optimal des propriétés</li> </ul>
<p><b>Lit entraîné</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Bon contact gaz/solide et mélange</li> <li>- Vitrification des cendres</li> <li>- Pas de limite de taille</li> <li>- Gaz propre par rapport au taux de goudrons</li> <li>- Taux de conversion élevé</li> </ul>	<p><b>Lit entraîné</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Coût préparation biomasse élevée</li> <li>- Fonctionne à haute température → gaz de qualité mais faible PCI</li> <li>- Inventaire des combustibles limité</li> <li>- Très forte taille minimale (&gt; 50 MWe)</li> </ul>

## 1.4 Principaux verrous technologiques

### 1.4.1 État de maturité des technologies

Actuellement, des réacteurs de gazéification fonctionnent dans 29 pays. La région Asie / Australie a 37% de la puissance totale en exploitation. La région Afrique / Moyen-Orient a renforcé sa deuxième position, en raison de la croissance rapide au Qatar. Selon un projet de développement de réacteurs de gazéification établi pour une capacité de 10 857 MW<sub>th</sub>, actuellement en cours de construction, 65% est prévu dans la région Asie / Australie, 18% en Europe et 17% en Amérique du Nord. Avec 63% de la croissance totale de la capacité planifiée, l'Amérique du Nord a le potentiel d'entraîner la croissance régionale dans le monde d'ici 2016 (Figure 1.12).

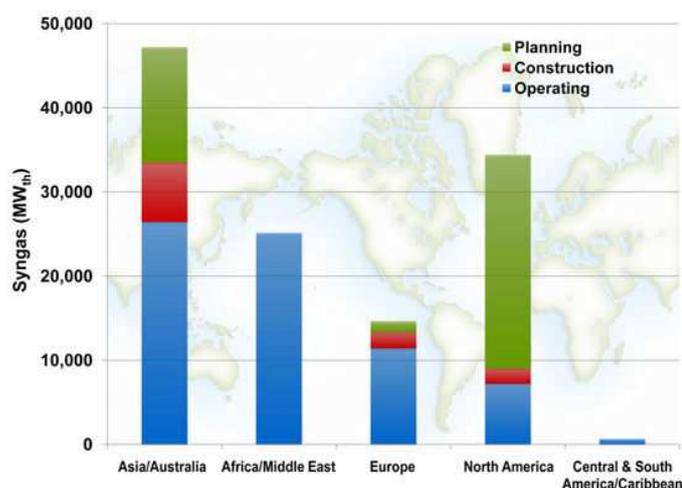


Figure 1.12 – Schéma sur la capacité de développement des gazéificateurs et la croissance prévue dans le monde [111].

Les technologies de la gazéification en particulier du charbon sont matures mais n'ont cependant pas connu de développement industriel important. Comme nous l'avons vu précédemment, certaines technologies ont été commercialisées depuis plusieurs décennies. La gazéification de biomasse n'a été envisagée que ces dernières décennies. Les limitations des développements de la gazéification sont principalement technologiques et économiques. A cela s'ajoute le manque d'outils de dimensionnement des installations.

Malgré les efforts en Recherche & Développement, il reste quelques barrières techniques pour industrialiser le procédé de gazéification. La fiabilité, la disponibilité et la durée de vie des installations ne sont pas encore complètement satisfaisantes. Le stade d'avancement des différentes technologies de gazéification dépend ainsi de la méthode de valorisation du gaz et du type de gazogène utilisés. Ils sont synthétisés dans le Tableau 1.6. Le stade de commercialisation signifie que les installations sont fournies avec garantie sur la performance technique, la disponibilité, la maintenance et le fonctionnement dans la durée. Le stade de démonstration avancé indique que des projets concluants ont déjà été réalisés ou sont en cours, mais que la technologie manque encore de maturité pour apporter toutes les garanties nécessaires à une commercialisation. Enfin, le stade de démonstration indique que la technologie est encore au stade de la fabrication de prototype.

Tableau 1.6 – Stade d’avancement des différentes technologies [137] : Le stade de commercialisation signifie que les installations sont fournies avec garantie sur la performance technique, la disponibilité, la maintenance et le fonctionnement dans la durée. Le stade de démonstration avancé indique que des projets concluants ont déjà été réalisés ou sont en cours, mais que la technologie manque encore de maturité pour apporter toutes les garanties nécessaires à une commercialisation. Enfin, le stade de démonstration indique que la technologie est encore au stade de la fabrication de prototype.

Utilisation	Gazogènes à lit fixe	Gazogènes à lit fluidisé
<i>Chaleur</i>	Commercialisable si bois ou déchets connus Autres combustibles : stade démonstration	Commercialisable
<i>Cogénération</i>	Stade de démonstration avancé avec bois sinon, stade de démonstration	Stade de démonstration avancé
<i>Co-combustion</i>	Stade de démonstration avancé avec bois sinon, stade de démonstration	Stade de démonstration avancé
<i>Installation à cycle combiné</i>	Non compatible	Stade de démonstration avancé

### 1.4.2 1<sup>er</sup> verrou : les goudrons

Au plan technologique, les principaux verrous technologiques pour la gazéification de la biomasse sont liés aux goudrons issus de la pyrolyse et à la variabilité de la ressource. Les goudrons sont le "talon d’Achille" de la gazéification. À tel point qu’ils expliquent, au moins en partie, le faible développement de cette technologie en regard de son potentiel. En effet, ils sont nuisibles en terme d’image et de pollutions olfactives. De plus, une grande partie des goudrons se condensent à température ambiante. Or les composés aromatiques tels que le benzène par exemple, sont connus pour leur forte toxicité pour l’homme. Par conséquent, le traitement des condensats est obligatoire, volumineux et onéreux. Mais surtout, certains goudrons se solidifient dans les conduits dès 450°C [233]. Or, les turbines et les moteurs sont de plus en plus sensibles à l’encrassement qui réduit significativement leur durée de vie (Figure 1.13).

Morf (2001) [243] définit les goudrons comme un mélange complexe de composés organiques, produit pendant les processus thermochimiques de conversion de la biomasse. Par conséquent, le terme "goudrons" regroupe des milliers de substances simples. Ils se condensent lors du processus global de gazéification. À l’heure actuelle il n’existe pas de définition précise et uniforme pour le terme "goudrons" dans la littérature. Il regroupe des milliers de substances simples.

Les goudrons se classent généralement en trois catégories selon leur stade de production : primaire, secondaire et tertiaire. Elles correspondent à l’évolution de la nature des goudrons lors des réactions de craquage thermique [238]. Ils sont essentiellement produits pendant la phase de pyrolyse (représentant 10 à 30 % de la biomasse introduite). Ils sont ensuite détruits par oxydation et craquage thermique dans la zone de combustion, puis par craquage catalytique dans le lit de charbon.

Dans un gazogène, les goudrons sont essentiellement produits lors de la phase de pyrolyse. À ce stade, ils peuvent représenter jusqu’à 40% de la masse initiale du combustible. Ils sont ensuite craqués thermiquement et catalytiquement, ce qui réduit significativement la production finale de goudrons. Les concentrations typiques sont présentées dans le Tableau 1.7 en fonction du procédé utilisé [243].



Figure 1.13 – Photographies de dépôt de goudrons dans le circuit d'une chaudière [102].

Tableau 1.7 – Concentrations en goudrons des gaz produits pour différents types de gazogène [243].

Type de gazogène	Lit fixe à co-courant	Lit fixe à contre-courant	Lit fluidisé dense	Lit fluidisé circulant
Gamme de valeurs (g.Nm <sup>-3</sup> )	0,01-6	10-150	1-23	1-30
Concentrations typiques (g.Nm <sup>-3</sup> )	0,5	50	12	8

Les gazogènes à lit fixe co-courant produisent principalement des goudrons tertiaires, les trois principaux éléments étant le benzène, le toluène et le naphthalène. La présence de composés plus légers indique un phénomène de "by-pass" dans la zone de réduction du lit. Ceux à contre-courant présentent des composés plus légers (alcools, acides) et lourds (dérivés des sucres) car une partie des goudrons de pyrolyse ressortent directement sans passer par la zone d'oxydation. Les gazogènes à lit fluidisé présentent un profil intermédiaire, leurs goudrons contenant des phénols, des aromatiques légers et des HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Pour résumer, la quantité et la nature des goudrons dépendent donc des conditions de craquage, qui sont faibles (contre-courant), modérées (lits fluidisés) ou sévères (co-courant). La nature du combustible employé apparaît comme d'importance secondaire [238].

### 1.4.3 2<sup>nd</sup> verrou : la variabilité de la ressource et hétérogénéité de sa composition

Le second verrou concerne la variabilité de la ressource. En effet, la nature de la biomasse influe également sur le déroulement de la pyrolyse. Les propriétés du charbon et la quantité de gaz produits sont ainsi dépendantes de la composition du combustible en cellulose, hémicellulose et lignine. La proportion d'extractifs ou tanins, composés phénoliques pouvant être séparés de la biomasse grâce à des acides, influe également sur la formation des

goudrons. Cela impose l'utilisation de données cinétiques spécifiques pour chaque type de biomasse. Malheureusement celles-ci sont encore peu fiables. La présence de cendres diminue le pouvoir calorifique de la biomasse et peut poser des problèmes pour leur évacuation durant le processus. Toutefois elles ont également un rôle de catalyseur lors de certaines réactions notamment pour le craquage des goudrons.

La taille des particules du combustible est importante d'un point de vue technique. Elle doit être adaptée au système de convoyage. Des problèmes de blocage dans les vis sans fin sont ainsi possibles. De plus, dans les gazogènes à lit fixe, la perte de charge est liée à la taille des grains. Cela limite l'emploi de très petites particules. De plus, les transferts de chaleur au sein d'un amas ou d'une particule (qui ont une incidence directe sur sa vitesse de chauffe) sont conditionnés par la granulométrie des particules. Plus les particules sont fines, plus la vitesse de chauffe du coeur de ces particules est importante. En ce sens, améliorer les transferts de chaleur au sein d'un ensemble de particules passe par la diminution leur taille. En outre, l'augmentation du diamètre des particules provoque l'augmentation du temps de pyrolyse, de la perte de masse maximale et des réactions secondaires [173]. Elle modifie donc la qualité du gaz et le temps nécessaire à une gazéification complète.

Enfin, le taux d'humidité est l'un des paramètres qui influe le plus sur la composition des gaz de sortie [189]. La vapeur d'eau joue un rôle primordial tant dans les réactions homogènes qu'hétérogènes. Reed et Das (1988) [275] indiquent qu'un taux d'humidité supérieur à 67% de matière sèche produit un gaz trop pauvre pour être brûlé. Par ailleurs, la présence de l'eau peut engendrer des réactions secondaires, ce qui affecte la composition finale des produits de pyrolyse.

## 1.5 Les enjeux scientifiques

Aujourd'hui, la caractérisation de la gazéification par fluidisation s'arrête à des caractérisations "macroscopiques", comme les mesures de la perte de pression à travers le lit, de la fraction volumique du lit, ou du taux de conversion des résidus solides. Une meilleure connaissance des différents mécanismes mis en jeu est nécessaire pour pouvoir proposer des solutions technologiques permettant de débloquent les verrous actuels. Les carences actuelles résident principalement au niveau de :

- l'identification des différentes zones réactives durant les phases de pyrolyse et gazéification. L'optimisation du processus de conversion nécessite l'identification des zones où se produisent ces différentes réactions, et la localisation des points froids ou chauds éventuels.
- des mécanismes de ségrégation et de mélange du lit. Le mélange et la ségrégation entre des particules denses de petites tailles et des particules "légères" de grande taille sont des phénomènes décisifs pour le rendement final du processus de gazéification

Le procédé de gazéification par fluidisation présente de nombreux avantages tant au niveau des réactions chimiques que des transferts de chaleur et de masse. En revanche les processus mis en jeu demeurent complexes. La Figure 1.14 schématise les différentes échelles observables au sein d'un réacteur de gazéification en lit fluidisé [146].

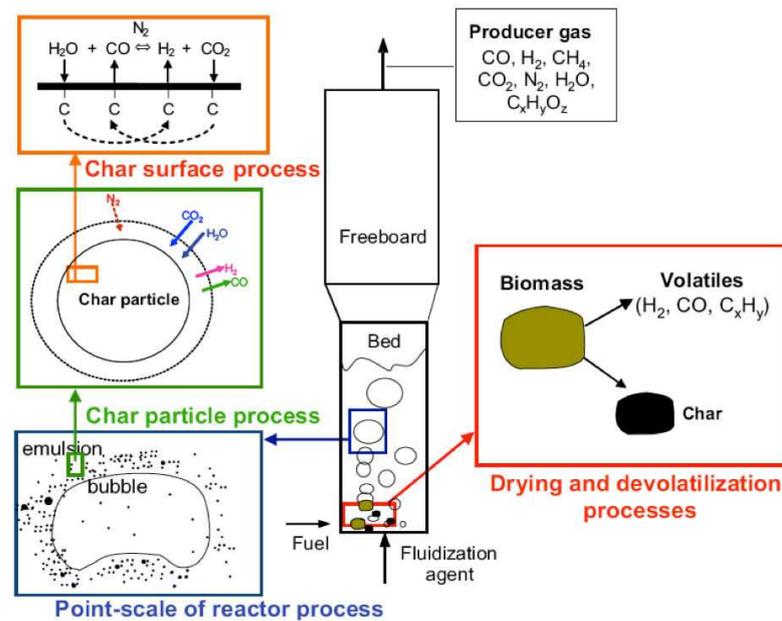


Figure 1.14 – Schéma récapitulatif des différentes échelles observables au sein d'un gazéifieur en lit fluidisé [146].

La conversion des particules de biomasse est conditionnée par la combinaison de plusieurs phénomènes : cinétique chimique, transferts thermiques et massiques, hydrodynamiques et mécaniques spécifiques aux lits fluidisés. De nombreux verrous scientifiques associés au procédé de gazéification demeurent d'actualité. Ils concernent la compréhension et la modélisation des phénomènes mis en jeu dans les réacteurs à lit fluidisé. La mise en oeuvre d'un outil de simulation numérique pour prédire la pyro-gazéification dans un lit fluidisé dense est une des étapes ultimes à ces verrous scientifiques.

### 1.5.1 1<sup>er</sup> enjeu : Effets multiéchelles

La compréhension du comportement d'un lit fluidisé dense pendant la gazéification nécessite de considérer des études tant au niveau d'une particule élémentaire que d'un ensemble de particules fluidisées pour maîtriser les couplages entre cinétique chimique, transferts thermiques et massiques et évolutions morphologiques. Selon les conditions opératoires la température au sein de la particule, ainsi que la composition des gaz réactifs et la densité de la particule ne sont pas uniformes. Au niveau du lit fluidisé les phénomènes de gazéification restent encore peu maîtrisés. La compréhension des différents phénomènes dans le lit fluidisé comme les pertes de pression, les zones de réaction, l'éluvation, la ségrégation, est primordiale car ils ont une influence considérable sur la gazéification. Les phénomènes de mélange et de ségrégation par exemple peuvent favoriser ou limiter le procédé réactionnel à différents niveaux tels que les échanges thermiques entre les particules inertes et celles de biomasse réactives.

### 1.5.2 2<sup>ème</sup> enjeu : Aspect multiphysique et phénomènes couplés

La modélisation des phénomènes de pyro-gazéification reste encore à développer. Pour cela il faut comprendre les différents phénomènes couplés incluant l'hydrodynamique d'un

lit fluidisé dense, les transferts thermiques entre les phases particules- gaz, ainsi que les réactions chimiques homogènes et hétérogènes. De ces aspects multiphysiques découlent une difficulté majeure au niveau de la disponibilité de grandeurs physiques et conséquent vis-à-vis des propriétés nécessaires à la modélisation et du choix de l'approche utilisée.

### **1.5.3 3<sup>ème</sup> enjeu : La modélisation et les outils de simulation numériques**

L'outil numérique nécessaire à la simulation du procédé de gazéification devra être apte à retranscrire la dynamique d'un lit fluidisé dense. Suivant le modèle numérique, les paramètres nécessaires pris en compte peuvent fortement varier pour pouvoir décrire un même comportement hydrodynamique du lit. Ce qui signifie que les modèles n'ont pas les mêmes "besoins", et peuvent se décliner (ou pas) sous forme de lois empiriques, comportant ainsi des paramètres "non" physiques. Ces derniers sont définis par des "expériences numériques" ou des données de la littérature, en comparaison avec des expériences de manière générale.

## **Conclusion**

De nombreuses études expérimentales tant académiques qu'industrielles ont été effectuées avant 1950, avec pour combustible principalement le charbon et dans une moindre mesure le bois [275]. Toutefois, ces données ne sont pas suffisantes à la compréhension complète des phénomènes complexes se déroulant durant la gazéification. Il faut souligner également le nombre conséquent de différents types de gazogène. Chaque type de gazogène possède des caractéristiques propres (sens de circulation des gaz, température du lit, présence de catalyseurs, recirculation possible d'une partie du gaz ou du résidu solide...), ce qui élargit très fortement le domaine d'investigation.

Depuis 1980, suite au regain d'intérêt porté à cette technologie, de nouvelles campagnes d'expérimentation et de modélisation de la gazéification ont été menées. Elles portent en Europe principalement sur le dimensionnement d'installations à lit fluidisé de forte puissance. Les recherches, longtemps focalisées sur l'aspect pratique, s'orientent désormais également vers les modèles applicables à la simulation numérique, plus précis et multi-dimensionnels. L'approche unidimensionnelle permet de prédire les bilans massiques et énergétiques des installations. L'emploi des méthodes de simulation permet d'affiner ces modèles, qui restent encore tributaires des données expérimentales et spécifiques à une configuration de gazogène précise.

Pourtant des études expérimentales donnant des résultats complets et une géométrie détaillée sont encore trop rares pour pouvoir valider de façon satisfaisante des modèles "généraux" de gazogènes. De même peu de modèles complets accompagnés de toutes les formules, constantes et autres variables utilisées sont actuellement disponibles. Parmi ces derniers, on peut citer Di Blasi (2000) [38], C. Chen et al. (2002) [60] [61] ou Fletcher et al. (2000) [119].

L'élargissement du nombre de combustibles issus de la biomasse pouvant être gazéifiés, ouvre d'autre part de grandes perspectives dans le traitement des déchets organiques notamment. Une des caractéristiques majeures de la biomasse est l'hétérogénéité de sa composition. C'est un des verrous majeurs dans le développement de la gazéification. Des études de sensibilité ont permis de caractériser chimiquement ces matériaux et d'analyser

l'influence de leur nature, de leur forme et de leur taux d'humidité. Des avancées ont également été observées dans le pré-traitement des combustibles ainsi que dans le post-traitement des gaz. Ainsi l'ajout de potassium et de chaux à la paille réduit les problèmes d'agglomération [281]. Il reste donc de nombreux points à éclaircir pour que la gazéification atteigne le statut de technologie mature.

La valorisation locale de la biomasse par gazéification présente donc la meilleure efficacité sur le plan environnemental pour la production d'énergie et la destruction de déchets. Elle nécessite toutefois une compréhension complète des phénomènes physiques mis en jeu, ce qui constitue le principal objectif des travaux présentés dans ce manuscrit.

## Chapitre 2

# Méthodes expérimentales & modèles pour caractériser les réactions de pyrolyse et gazéification

---

*La première partie de ce chapitre est consacrée à un état de l'art des moyens expérimentaux existants dans la littérature, dont le but est de déterminer les différents mécanismes réactionnels mis en jeu avec les cinétiques chimiques correspondantes. L'un des principaux type d'appareillage permettant de mesurer une dynamique de réaction chimique (et donc d'en déduire une cinétique) est l'ATG (Analyse ThermoGravimétrique). Les principaux dispositifs utilisés pour mesurer les gaz incondensables sont le FTIR et le GC-TCD, et pour les goudrons, le GC-MS. Pour la mesure de concentration en eau dans les condensables, la méthode de Karl Fischer se révèle être très efficace (voir Annexe A). Dans la deuxième partie de ce chapitre, les différents mécanismes réactionnels existants sont abordés afin de décrire les réactions de pyrolyse et de gazéification. Ceux-ci se déclinent en plusieurs modèles : globaux, à deux espèces, à trois espèces, en décomposition du bois, avec différenciation des gaz etc... Nous verrons la spécificité de chacun des modèles ainsi que leur mise en œuvre. Majoritairement, pour introduire la dépendance de la température du four, du gaz environnant ou de la particule, les cinétiques chimiques sont mises sous forme de loi d'Arrhenius. La variabilité des constantes de cinétiques obtenues montrent que l'influence des conditions opératoires est trop importante pour pouvoir généraliser d'un procédé à un autre les données issues de la littérature. Pour cette raison, nous avons opté pour la réalisation de nos propres mesures afin d'en déduire les cinétiques chimiques nécessaires aux besoins de l'approche numérique choisie (voir Chapitre 3).*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé</b> . . . . .	<b>43</b>
<b>Introduction</b> . . . . .	<b>45</b>
<b>2.1 État de l'art sur les moyens expérimentaux utilisés pour les réactions de pyrolyse et de gazéification</b> . . . . .	<b>46</b>
<b>2.2 Mécanismes réactionnels et cinétiques chimiques</b> . . . . .	<b>49</b>
2.2.1 Séchage . . . . .	49
2.2.2 Pyrolyse . . . . .	49
2.2.2.1 Schématisation de la pyrolyse . . . . .	50
2.2.2.2 Première étape : activation de la biomasse . . . . .	51
2.2.2.3 Deuxième étape : pyrolyse primaire . . . . .	51
2.2.2.4 Troisième étape : réactions secondaires . . . . .	56
2.2.2.5 Composition des gaz produits . . . . .	57
2.2.3 La position des différents modèles de pyrolyse . . . . .	57
2.2.4 Gazéification . . . . .	59
2.2.4.1 Présentation des réactions . . . . .	59
2.2.4.2 Modélisation des réactions hétérogènes . . . . .	61
2.2.4.3 Modélisation des réactions homogènes . . . . .	65
2.2.5 La position des différents modèles de gazéification . . . . .	66
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>68</b>
<b>Nomenclature</b> . . . . .	<b>70</b>

---

## Introduction

Les procédés de gazéification de biomasse sont complexes, et nous manquons encore de recul sur les plans technique et scientifique. Chaque type de procédé a ses propres questionnements scientifiques : les contraintes mécaniques sont par exemple fondamentales lorsque l'on considère les réacteurs en lit fixe, alors que l'hydrodynamique joue quant à elle un rôle essentiel dans les réacteurs en lit fluidisé. Cependant, à l'échelle de la particule, les phénomènes mis en jeu sont peu différents d'un procédé à un autre, même s'ils sont plus ou moins influencés par les paramètres opératoires imposés par le procédé en question. Ainsi, et vis-à-vis de l'approche numérique retenue dans notre étude (voir Chapitre 3), les données expérimentales et les paramètres de cinétiques chimiques seront déterminés à l'échelle de la particule.

Néanmoins, nous proposons dans ce chapitre une étude bibliographique générale, à différentes échelles, sur la pyro-gazéification de la biomasse. La pyrolyse et la gazéification peuvent être analysées séparément, dans deux réacteurs en série, ou sous forme unitaire en un procédé.

La pyrolyse est la décomposition (ou thermolyse) d'un composé organique par la chaleur pour obtenir d'autres produits (gaz et solides). L'opération est réalisée en l'absence d'oxygène ou en atmosphère pauvre en oxygène pour éviter l'oxydation et la combustion (l'opération ne produit donc pas de flamme). Il s'agit du premier stade de transformation thermique après la déshydratation (séchage).

La gazéification est un processus à la frontière entre la pyrolyse et la combustion, qui se produit par le biais d'un gaz réactif ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  ou  $\text{O}_2$ ). Celui-ci permet de convertir des matières carbonées ou organiques (issues de pyrolyse) en un gaz de synthèse combustible (souvent appelé « syngas »), composé majoritairement de monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ) et de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ), contrairement à la combustion dont les produits majoritaires sont le  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ces processus chimiques mettent en jeu des réactions homogènes et hétérogènes selon un ensemble de mécanismes thermochimiques complexes.

La première partie de ce chapitre est consacrée à un état de l'art des moyens expérimentaux existants dans la littérature, dont le but est de déterminer les différents mécanismes réactionnels mis en jeu avec les cinétiques chimiques correspondantes. Nous verrons que l'un des principaux type d'appareillage permettant de mesurer une dynamique est l'ATG (Analyse ThermoGravimétrique)(voir Annexe A). Ce dernier mesure l'évolution de la masse de l'échantillon au cours du temps, ainsi que la température à l'intérieur de l'enceinte du four. Il peut être sous forme d'un unique appareil avec un système de pesée intégré dans un four, qui permet de réaliser la pyrolyse des échantillons de bois broyés en petites quantités (quelques milligrammes); ou sous forme séparée, permettant d'étudier de plus grandes quantités, à l'échelle de lit fixe, voire même fluidisé.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, les différents mécanismes réactionnels existants sont abordés afin de décrire les réactions de pyrolyse et de gazéification. Ceux-ci se déclinent en plusieurs modèles : globaux, à deux espèces, à trois espèces, en décomposition du bois, avec différenciation des gaz etc... Nous verrons la spécificité de chacun des modèles ainsi que leur mise en place. Majoritairement, pour introduire la dépendance de la température du four, du gaz environnant ou de la particule, les cinétiques chimiques sont mises sous forme de loi d'Arrhenius. Nous verrons donc les différentes méthodes employées pour décrire l'évolution des espèces produites et réactives qui permettent de décrire les mécanismes de pyrolyse et de gazéification. La variabilité des constantes cinétiques obte-

## 2.1. État de l'art sur les moyens expérimentaux utilisés pour les réactions de pyrolyse et de gazéification

---

nues montrent que l'influence des conditions opératoires est trop importante pour pouvoir généraliser d'un procédé à un autre les données issues de la littérature.

## 2.1 État de l'art sur les moyens expérimentaux utilisés pour les réactions de pyrolyse et de gazéification

L'étude des mécanismes élémentaires impliqués dans la pyrolyse et la gazéification de la biomasse est une tâche ardue. Dans de nombreux cas, notre compréhension de thermolyse de la biomasse est basée sur l'étude de la répartition des composés mesurables et majoritaires. Les résultats de ces études sur des modèles (par exemple les travaux fondateurs de Klein et Virk sur la thermolyse de la lignine [202]) peuvent ensuite être utilisés dans des mécanismes globaux.

Comme la biomasse est constituée d'un mélange de lignine, de cellulose et d'hémicellulose, il existe divers modèles qui conviennent pour chacun (voir Annexe A). Pecullan et al. [267] ont étudié l'oxydation et la pyrolyse de l'anisole en utilisant le réacteur de Princeton à pression atmosphérique. Les échantillons de gaz capturés sont ensuite analysés en utilisant plusieurs techniques de chromatographie en phase gazeuse tels que le GC-FID (GC : Gas Chromatogram, FID : Flame Ionization Detector), GC-MS (MS : Mass Spectrometer), GC-FTIR (FTIR : Fourier Transform InfraRed spectroscopy) etc. Ces méthodes peuvent être considérées comme standards pour étudier les mécanismes de pyrolyse. La chromatographie en phase gazeuse (GC) constitue un excellent moyen pour séparer les mélanges de gaz complexes impliqués dans la réaction de pyrolyse. Grâce à l'analyse des espèces stables GC-MS, Lifshitz et al. [221] étaient en mesure de formuler un mécanisme contenant 105 étapes élémentaires 40 espèces qui permettaient de modéliser avec précision leurs résultats. Une réaction plus complexe a été étudiée par Shin et al. [296], où la pyrolyse de la vanilline a été étudiée en utilisant la spectrométrie de masse de faisceau moléculaire. Un important résultat de cette étude est l'hypothèse selon laquelle les radicaux cyclopentadiényles sont impliqués dans la formation de composés aromatiques.

Les résultats de la littérature en pyrolyse sont souvent présentés en fonction de la température et/ou de la vitesse de chauffe. Ces paramètres peuvent correspondre à ceux de la source de chaleur, du capteur de température, sans être ceux de l'échantillon. Au contraire, la densité de flux incident est définie comme un critère pertinent de caractérisation des conditions thermiques de pyrolyse [151, 216]. Dans le réacteur de gazéification en lit fluidisé dense, la chaleur est apportée aux échantillons de bois conjointement par convection, radiation et conduction par contact avec le solide caloporteur. Les coefficients de transfert thermique, fonction de la position dans le réacteur, dépendent des propriétés des échantillons, de celles du gaz de fluidisation et du réacteur. Cependant, de façon globale, les coefficients de transfert thermique au sein d'un lit fluidisé varient entre 200 et 800  $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$  [11, 108, 96, 259]. De par l'efficacité du mélange et du transfert thermique dans le lit fluidisé, sa température peut également être considérée constante et uniforme. Pour une température de lit fluidisé de 850°C [194], la densité de flux incident à la surface de l'échantillon, fonction du coefficient de transfert thermique variable et de la température de la source de chaleur, varie alors entre 0,2 et 0,9  $\text{MW}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Une fois le charbon obtenu, celui-ci est gazéifié au contact de gaz réactif (vapeur d'eau, dioxyde de carbone, air...). La gazéification peut se produire en parallèle ou en série avec

la réaction de pyrolyse (ou combustion suivant les cas) en fonction du réacteur étudié. Par exemple, la pyro-gazéification se produit généralement dans les procédés à lit fluidisé, tandis que les procédés à lit fixe peuvent séparer les deux mécanismes dans des réacteurs différents (lits étagés).

Les dispositifs classiques d'étude analytique de la vapogazéification du charbon sont principalement la thermobalance [277, 154, 252, 169, 29, 204, 235] et le réacteur tubulaire [163, 83, 266]. Quelques expériences ont également été menées en lit fluidisé [342, 205]. En thermobalance les gaz produits sont rarement analysés. Les conditions opératoires dans le réacteur tubulaire sont difficiles à maîtriser en termes de température de l'échantillon et de temps de séjour des gaz avec également des limitations possibles de la conversion par les phénomènes de transfert. Enfin, le lit fluidisé permet de reproduire des conditions proches de celles d'un réacteur industriel comme celui de Güssing. L'échantillon est injecté, soit au début de l'expérience, soit en continu dans un lit (inerte ou catalytique) fluidisé par le gaz réactif. Cependant, la maîtrise des temps de séjour de l'échantillon et des gaz dans le réacteur est délicate. En outre, l'intervention de phénomènes liés à l'hydrodynamique peut également rendre difficile une étude cinétique intrinsèque [105].

## 2.1. État de l'art sur les moyens expérimentaux utilisés pour les réactions de pyrolyse et de gazéification

Tableau 2.1 – Moyens expérimentaux utilisés pour décrire la dynamique des réactions chimiques lors de la pyro-gazéification. P : Pyrolyse, G : Gazéification, C : Combustion, ATG : Analyse Thermo-Gravimétrique.

Références	Exp.	Taux de chauffe ou puissance	$T_{four}$ (°C)	Moyens	Biomasse & Type	gaz mesurés
Dasappa et al. (1998) [75]	C, G		977-1117	ATG	lit fixe	
De Jong et al. (2007) [77]	P	30 °C/min	900	ATG, FTIR	petites particules	CO, CO <sub>2</sub> , Tar, H <sub>2</sub> O, CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , SO <sub>2</sub> , COS, HCN, NH <sub>3</sub> , HNCO, CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH, CH <sub>2</sub> O, HCOOH, CH <sub>3</sub> COOH, C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O
Authier et al. (2009) [25]	P	0,2-0,8 MW.m <sup>-2</sup>	847	GC-TCD	granulés de bois	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
D. K. Seo et al. (2010) [292]	P	5-30 °C/min	900	ATG, GC	sciure de bois	CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub>
T. Mani et al. (2011) [229]	G	80°C/min	750-900	ATG	charbon de paille	
Y.F. Huang et al. (2011) [181]	P	5°C/min	400-900	ATG, MS	poudre de bois	CO, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , H <sub>2</sub> O
S. Hu et al. (2007) [179]	P	2,5; 5; 10 °C/min	900	ATG	particules de bois broyées	
G. Varhegyi (1997) [331]	P	2-80 °C/min	400	ATG, MS	sciure de bois	
L. Vandesteene et al. (2011) [316]	G		800-1000	ATG	copeaux de charbon	
M. Stenseng (2001) et al. [307]	P	40 °C/min	600	ATG	paille broyée	
G. Teixeira (2012) [318]	G		750	prélèvements le long du lit	lit fixe de copeaux et granules de charbon	
S. Dasappa et P. J. Paul (2001) [74]	G		727-957	Analyseurs	lit fixe de particules cubiques de charbon	CO, CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , O <sub>2</sub>
M. Van de Velden et al. (2010) [329]	P	100 °C/min	500	ATG	bois broyé	
F. Mermoud et al. (2006) [235]	G		830-1030	ATG	particules sphériques de charbon	
C. Dupont (2009) et al. [106]	P	100kW/m <sup>2</sup>	800-1000	GC, FTIR, TCD	lit entraîné de particules sphériques de charbons	H <sub>2</sub> , CO, CO <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O
A. Yuhan et al. [217]	P, C, G		400	GC	lit fixe de particules de bois cubiques	O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
M. Detournay [90]	P, G		700-1000	GC	sciure de bois en lit fluidisé de sable	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
A. Dufour et al. [101]	P	300°C/min	1000	GC, TCD, MS	copeaux de bois	CO <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO
M. Hemati et C. Laguerie (1987) [168, 167]	P		750-1000	ATG	sciure et bâtonnets de bois	
Sadhukhan et al. (2008) [289]	P		227-600	ATG	amendes et cylindres de bois	

Comme c'est le cas dans la plupart des domaines, il n'existe pas de technique unique "maîtresse" pour l'étude des mécanismes chimiques de pyrolyse et de gazéification (voir Tableau 2.1).

Ce tableau, non exhaustif des mesures expérimentales visant à caractériser les réactions de lits fluidisés, montre l'importance des recherches mises en oeuvre sur les trente dernières années afin de caractériser les réactions de pyrolyse et de gazéification. Ces recherches diffèrent de part la métrologie utilisée et la précision escomptée. En effet, les systèmes d'analyse, leur précision et l'acquisition des données sont en constante amélioration. Le support d'analyse se différencie également fortement d'une mesure à l'autre, ce qui a une incidence majeure sur la cinétique déterminée. Il est évident que la distribution granulométrique des particules de biomasse ainsi que leur composition atomique ont une influence cruciale. Toutefois, ces réactions mettent en jeu un fort couplage entre l'hydrodynamique et la réaction chimique. C'est pourquoi, une cinétique déterminée sur une particule isolée ne sera pas la même qu'une cinétique déterminée sur un réseau de sphères avec de faibles ou de fortes vitesses de gaz et encore moins celle déterminée dans un lit fluidisé.

## 2.2 Mécanismes réactionnels et cinétiques chimiques

### 2.2.1 Séchage

L'humidité du bois peut se présenter sous différentes formes : eau libre qui circule librement dans les pores, eau vapeur contenue dans l'air piégé dans les cellules, et eau liée aux constituants des parois. L'eau absorbée est liée aux chaînes de cellulose et d'hémicellulose par des forces appelées "ponts hydrogène" [17]. Galgano et Di Blasi (2004) [130] proposent une enthalpie d'évaporation  $h_{fg}$  dépendante du taux d'humidité du bois initiale  $h_0$ .

Plusieurs modèles ont été proposés pour modéliser le séchage du bois dans la littérature dont les principaux sont les suivants : le front de séchage, la diffusion, la méthode algébrique, la méthode cinétique, et le calcul d'enthalpie de vaporisation.

Suivant le premier modèle thermique, le front séchant est supposé être infiniment mince, la température restant constante à 100°C tant qu'il reste de l'eau [91, 37]. Dans la méthode par diffusion, trois états de l'eau sont considérés : l'eau liée et capillaire, présentes dans le solide et vapeur d'eau. Une équation de conservation est appliquée à chaque état. La méthode algébrique [295] considère un échange d'humidité entre le solide humide dans les conditions d'équilibre et le milieu environnant. Le calcul d'enthalpie de vaporisation constitue la mise en place d'un bilan enthalpique au sein de la particule au cours du temps, qui évolue de manière homogène au sein de la biomasse, en considérant la chaleur l'attente due à l'évaporation de l'eau (à pression et température connues).

### 2.2.2 Pyrolyse

La pyrolyse est un procédé thermochimique complexe qui convertit la matière organique en charbon (coke), gaz, eau et goudrons. La nature et la proportion de ces phases dépendent de nombreux paramètres, essentiellement du combustible utilisé et des conditions d'échauffement pariétal.

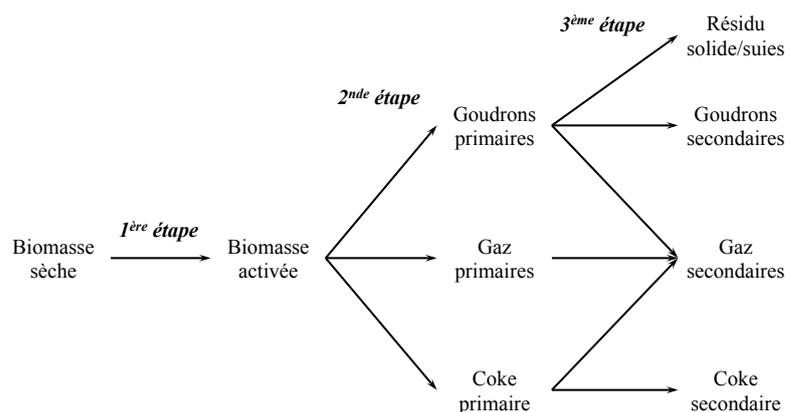


Figure 2.1 – Mécanisme de la pyrolyse [293].

Le temps de résidence et la température sont également importants. Il est nécessaire de maintenir le combustible à 600°C pendant plusieurs minutes pour en extraire la quasi-totalité de sa partie volatile et pour s'assurer qu'aucun goudron ne sera relâché par la suite. Or cela est essentiel pour garantir un taux de goudrons faible à l'issue de la gazéification complète.

La pyrolyse constitue la première étape de toute transformation thermo-chimique, elle conditionne donc le déroulement des réactions suivantes. La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des conditions de pyrolyse.

### 2.2.2.1 Schématisation de la pyrolyse

La pyrolyse peut être considérée comme une succession d'étapes. Ainsi la Figure 2.1 illustre l'un des modèles les plus complets, qui comporte trois étapes.

La première correspond à la création de sites actifs sur les particules de biomasse. Les liens chimiques très faibles sont cassés, relâchant quelques molécules simples. La seconde correspond à la pyrolyse "primaire". La biomasse activée se décompose en charbon, gaz et goudrons primaires. C'est le cœur de la pyrolyse qui englobe la majeure partie de la perte de masse solide. La troisième étape correspond à la conversion secondaire, où les produits issus de la pyrolyse primaire se décomposent eux aussi sous l'action de la chaleur pour former du gaz, des goudrons secondaires et du charbon secondaire d'après certaines études [319, 55, 207]. Ces réactions secondaires modifient l'équilibre entre les phases ainsi que les caractéristiques physiques des produits. Le charbon se purifie davantage, relâchant des gaz légers. La composition des gaz évolue également légèrement suivant la température. Enfin les goudrons subissent différentes réactions (décomposition thermique, polymérisation...). Ils produisent ainsi des goudrons secondaires (dérivés phénoliques notamment), un résidu solide (suies, carbone pyrolytique) ainsi que des gaz légers (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O,...).

Ensuite, ces goudrons se dégradent eux aussi et forment du gaz et des goudrons tertiaires. Ces derniers sont des molécules carbonées qui sont en général des HAP (Hydrocarbure aromatique polycyclique).

L'objectif de cette étude est de simuler la pyrolyse de la biomasse dans des conditions instationnaires. Par conséquent, les modèles basés sur l'équilibre ne sont pas applicables. Seuls les modèles cinétiques sont à même de fournir les informations désirées. Ces derniers

peuvent être classés en différentes catégories suivant le nombre d'étapes et de réactions utilisées. Les modèles globaux utilisent une seule réaction par étape, la détermination de la composition des produits étant généralement empirique. À l'inverse, dans les modèles multi-réactionnels, c'est la compétition entre les différentes réactions qui fixe cette composition. Par rapport au mécanisme présenté en Figure 2.1, il est également possible d'apporter deux modifications. Chen et al. (1998) [63] distinguent chaque gaz (CO, CO<sub>2</sub>...) et n'emploie donc pas d'entité générique "gaz". Ils utilisent une réaction pour chaque gaz. Miller et Bellan (1997a) [236] décompose la biomasse en ses trois principaux constituants : cellulose, hémicellulose, et lignine. La pyrolyse de chaque composé est simulée parallèlement.

Des modèles nombreux et variés sont disponibles dans la littérature. La pyrolyse du charbon a ainsi été largement traitée [293] et ce n'est que plus tardivement que la biomasse a été analysée en détail. Les premières études se sont principalement portées sur la cellulose [92]. Dans les modèles récents, les variétés du combustible et des conditions opératoires sont de plus en plus prises en compte.

### 2.2.2.2 Première étape : activation de la biomasse

Cette première étape, qui se déroule entre 120 et 200°C, n'entraîne aucune modification extérieure visible et une perte de masse très faible, essentiellement sous forme de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Elle consiste en un changement de la structure interne de la biomasse via des réarrangements (élimination d'eau, rupture des liaisons, apparition de radicaux libres, formation de groupes carbonyles, carboxyles et hydroperoxydes).

### 2.2.2.3 Deuxième étape : pyrolyse primaire

La pyrolyse primaire constitue la dégradation thermique du solide. Les produits formés sont les premiers à apparaître et ils n'ont pas encore subi de dégradation thermique en phase gazeuse : ce sont les gaz et les goudrons primaires. Cette étape peut être modélisée par un modèle global, un modèle à deux espèces, un modèle à trois espèces, un modèle de décomposition du bois, ou encore un modèle avec différenciation des gaz.

#### *Modèle global*

La pyrolyse primaire de la biomasse est décrite par une seule réaction d'Arrhenius. Le solide perd une masse  $dm_{biomasse}$  pendant l'intervalle de temps  $dt$ , masse qui est ajoutée à la phase gazeuse (Eq. (2.1)). Celle-ci ne distingue pas ses composants (goudrons, CO, H<sub>2</sub>...).

$$\frac{dm_{biomasse}}{dt} = -\frac{dm_{gaz}}{dt} = -k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot m_{biomasse} \quad (2.1)$$

Avec  $m_{gaz}$  la masse des gaz en Kg,  $k_0$  le facteur pré-exponentiel en s<sup>-1</sup>,  $E_a$  l'énergie d'activation en J.mol<sup>-1</sup>,  $R$  la constante des gaz parfaits en J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup> et  $T$  la température en K.

La composition du mélange gazeux peut ensuite être obtenue par des relations empiriques basées sur des expériences (par exemple, la relation (2.2) dont les coefficients stoechiométriques sont représentés dans le Tableau 2.2) ou par un modèle d'équilibre.

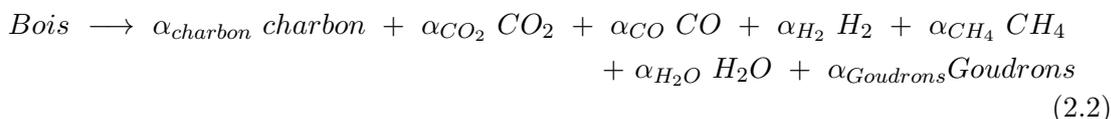


Tableau 2.2 – Coefficients de la décomposition du bois [38].

$\alpha_{charbon}$	$\alpha_{CO_2}$	$\alpha_{CO}$	$\alpha_{H_2}$	$\alpha_{CH_4}$	$\alpha_{H_2O}$	$\alpha_{Goudrons}$
0,33	0,075	0,13	0,015	0,01	0,25	0,19

La masse de charbon produit peut être fixée dans le modèle (par exemple,  $\alpha_{charbon} = 0,33$  suivant Di Blasi (2000) [38]), auquel cas  $m_{biomasse}$  correspond à la fraction de la biomasse pouvant être convertie en gaz et liquide. Sinon la biomasse n'ayant pas réagi en fin de pyrolyse est considérée transformée en charbon.

### Modèle à deux espèces

Cette approche considère la décomposition de la biomasse selon deux réactions de cinétiques simultanées et donc compétitrices en deux espèces : phase solide (charbon) et phase gazeuse (gaz et goudrons). Dans leur modèle de pyrolyse à deux étapes et deux espèces, schématisé en Figure 2.2, Koufopoulos et al. (1991) [207] et Babu et Chaurasia (2003) [26] décrivent ainsi la pyrolyse primaire par deux réactions ( $k_1$  et  $k_2$ ).

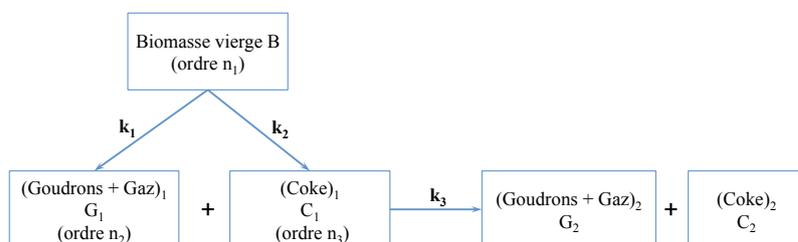


Figure 2.2 – Mécanisme de réaction à deux espèces [26].

Avec : pour  $i=1$  et  $2$ ,  $k_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{D_i}{T} + \frac{L_i}{T^2}\right)$  ( $s^{-1}$ );  $A_1 = 9,973 \cdot 10^{-5}$  ( $s^{-1}$ );  $D_1 = 17254,4$  (K);  $L_1 = -9061227$  ( $K^2$ );  $A_2 = 1,068 \cdot 10^{-3}$  ( $s^{-1}$ );  $D_2 = 10244,4$  (K);  $L_2 = -6123081$  ( $K^2$ ).

### Modèle à trois espèces

La décomposition primaire de la biomasse produit trois espèces : gaz, regroupant CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>, goudrons et charbon. C'est la compétition entre ces réactions qui fixe l'équilibre final. Cette approche utilise trois réactions : une pour chaque espèce considérée [319, 236, 247]. La décomposition du bois s'effectue alors selon le mécanisme présenté en Figure 2.3. Chaque taux de réaction  $k_i$  est calculé suivant l'équation modifiée d'Arrhenius.

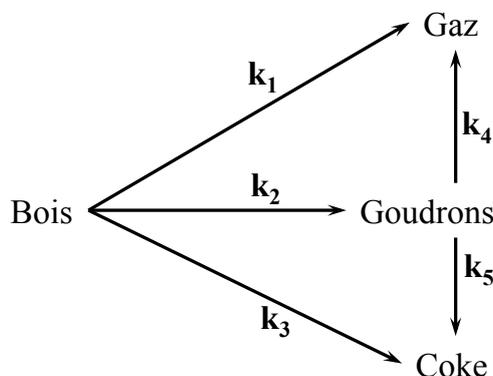


Figure 2.3 – Schéma réactionnel de la pyrolyse selon Mousques (2001) [247].

La Figure 2.4 présente un résumé du mécanisme réactionnel à 3 espèces (réactions 1 à 3 du schéma réactionnel présenté en Figure 2.3) de l'évolution des composants de bois (biomasse) lors de la pyrolyse sur la base des expériences réalisées sous conditions isothermes ou un taux de chauffage rapide. À première vue, il apparaît que l'énergie d'activation du taux de la réaction globale ( $k = k_1 + k_2 + k_3$ , voir Figure 2.3) présente des valeurs très variables, plus ou moins entre 56 et 174 kJ / mol.

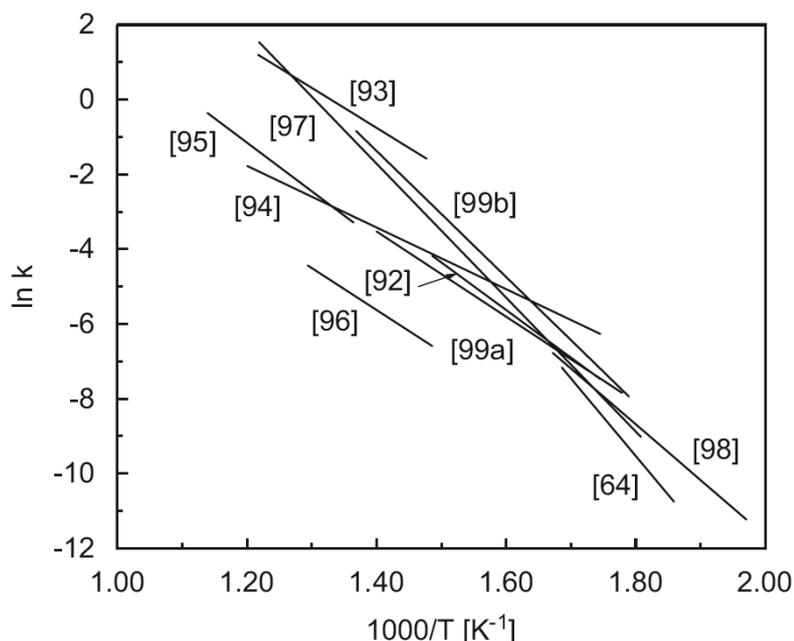


Figure 2.4 – Loi d'Arrhenius pour le taux de décomposition du bois ou de la biomasse sur la base du mécanisme à 3 composants [93] (réaction 1 à 3 suivant la Figure 2.3). [64] de la figure correspond à [343]; [92] de la figure correspond à [319]; [93] de la figure correspond à [148]; [94] de la figure correspond à [256]; [95] de la figure correspond à [122]; [96] de la figure correspond à [291]; [97] de la figure correspond à [339]; [98] de la figure correspond à [276]; [99a] et [99b] de la figure correspondent à [95].

Cela peut être le résultat de différentes conditions de chauffage suivant le dispositif expérimental, notamment des fours tubulaires, des réacteurs à lit entraînés et fluidisés, des tubes en descente et des systèmes thermogravimétriques classiques, les différentes caractéristiques de l'échantillon (taille ou masse et variété du bois / biomasse) et le traitement des données expérimentales.

Ce modèle présente l'avantage d'une relative simplicité, tout en décrivant correctement la pyrolyse du bois. Les constantes de cinétiques sont toutefois obtenues pour la pyrolyse de la cellulose et ne sont guère généralisables à l'ensemble de la biomasse.

### **Décomposition du bois**

Ce mécanisme reprend l'approche précédente et considère les trois mêmes espèces. Il se singularise par la distinction du bois entre ses trois principaux constituants : cellulose, hémicellulose et lignine. Ainsi, la densité de solide présente dans le réacteur est égale à la somme des trois constituants et du charbon.

Pour cela, la pyrolyse étudiée doit être à un taux de chauffe relativement lent, à température modérée, sous une atmosphère inerte, d'un solide carboné (comme le bois), afin de

percevoir les différents phénomènes qui apparaissent pendant la montée en température. L'évolution typique de la masse d'un échantillon lors d'une pyrolyse lente réalisée en thermogravimétrie (Figure 2.5) permet de visualiser et de découpler ces différents phénomènes. Plusieurs phases distinctes peuvent être identifiées en fonction du niveau de température dans le réacteur [235] :

- $T < 200^{\circ}\text{C}$  : phase de séchage du bois, au cours de laquelle l'humidité résiduelle est évacuée ;
- $350 < T < 400^{\circ}\text{C}$  : dégradation des hémicelluloses (composés les plus instables thermiquement) ; le changement de pente de la courbe traduit un changement de cinétique chimique ;
- $400 < T < 450^{\circ}\text{C}$  : dégradation des celluloses ;
- $T > 450^{\circ}\text{C}$  : dégradation de la lignine ; sa cinétique de dégradation est plus lente que celle des autres composés ;
- $T 600^{\circ}\text{C}$  : fin de la dégradation.

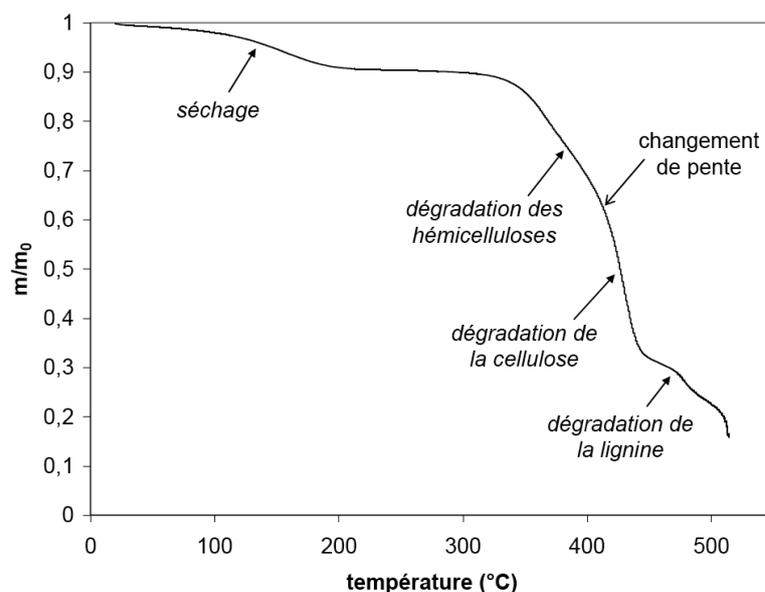


Figure 2.5 – Évolution de la masse normalisée d'un échantillon d'Eucalyptus en fonction de la température du four pendant sa pyrolyse à pression atmosphérique avec une vitesse de chauffe de  $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  [201].

Chaque constituant se décompose selon deux réactions, l'une produisant des goudrons, l'autre  $(1 - x)$  gaz et  $x$  charbon (voir Figure 2.6). Le facteur  $x$  dépend uniquement du constituant. Le Tableau 2.3 regroupe tous les paramètres cinétiques des réactions, modélisées suivant l'équation d'Arrhenius.

Ce modèle, légèrement plus complexe que le précédent, a l'avantage d'être plus facilement généralisable à toute biomasse. De plus, la nature des goudrons primaires produits dépend fortement de la composition de la biomasse utilisée. Ainsi, ce modèle peut inclure un mécanisme détaillé de formation des goudrons, à l'instar de celui de Rath et Staudinger (2001) [273].

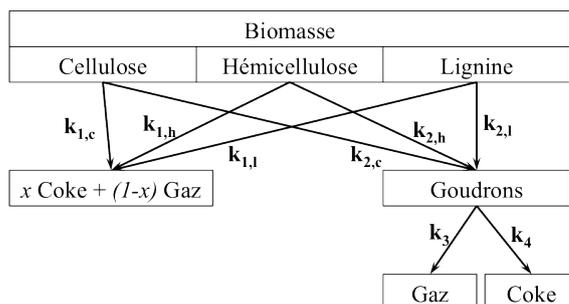


Figure 2.6 – Schéma réactionnel de la pyrolyse.

Tableau 2.3 – Paramètres cinétiques et chaleurs des réactions de pyrolyse [137].

Composant	Réaction	$x$	$A$ ( $s^{-1}$ )	$E$ ( $J.kmol^{-1}$ )	$\Delta H$ ( $J.kg^{-1}$ )
Cellulose	$k_{1,c}$		$3,3.10^{14}$	$1,965.10^8$	$2,55.10^5$
	$k_{2,c}$	0,35	$1,3.10^{10}$	$1,505.10^8$	$2.10^4$
Hémicellulose	$k_{1,h}$		$8,8.10^{15}$	$2,024.10^8$	$2,55.10^5$
	$k_{2,h}$	0,6	$2,6.10^{11}$	$1,457.10^8$	$2.10^4$
Lignine	$k_{1,l}$		$1,5.10^9$	$1,438.10^8$	$2,55.10^5$
	$k_{2,l}$	0,7	$7,7.10^6$	$1,114.10^8$	$2.10^4$
Goudrons	$k_3$		$4,28.10^6$	$1,075.10^8$	$-4,2.10^4$
	$k_4$		$10^5$	$1,075.10^8$	$-4,2.10^4$

La décomposition du bois et ses trois constituants peut également être combinée avec un modèle global. Le mécanisme chimique comprend alors trois réactions qui permettent de simuler l'évolution de la masse de réactifs. Branca et al. (2005) [42] ou Gronli et al. (2002) [155] notamment utilisent ce genre de mécanisme.

### Modèle avec différenciation des gaz

Chen et al. (1998) [63] présentent un modèle multi-réactionnel, qui prend en compte plusieurs espèces de gaz produites par la pyrolyse. Son mécanisme est présenté dans la Figure 2.7.

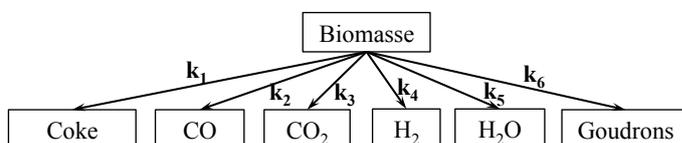


Figure 2.7 – Schéma réactionnel de la pyrolyse selon Liden et al. (1988) [220].

Rath et Staudinger (2001) [273] ont étudié la pyrolyse de bois d'épicéa pour un taux de chauffe de 5K/min et à des températures allant jusqu'à 1050°C. Un réacteur supplémentaire, chauffé 600, 700 ou 800°C a servi à caractériser les réactions secondaires des goudrons en comparant avec les résultats obtenus sans ce réacteur. Ainsi, dans leur modèle, ils prennent également en compte dans la phase gazeuse le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et le propane. Ils distinguent par ailleurs trois types de goudrons ( $g_1$ ,  $g_2$ ,  $g_3$ ), selon leur température de production.

Ces réactions sont d'ordre 1 ou 2, et ont un maximum déterminé expérimentalement, comme spécifié dans le Tableau 2.4.

$$\left(\frac{dV}{dT}\right) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^3 A_i \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot (V^* - V)^{n_i} \quad (2.3)$$

Où  $V$  est la masse de goudrons produits et  $V^*$  la masse finale de goudrons produits ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $n_i$  est l'ordre de la réaction apparent.

Tableau 2.4 – Paramètres cinétiques du modèle de production des goudrons [273].

Catégorie de goudrons	$g_1$	$g_2$	$g_3$
$k_s$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$8,2 \cdot 10^7$	$1,01 \cdot 10^{14}$	$3,02 \cdot 10^{21}$
$E$ ( $\text{J.kmol}^{-1}$ )	$1,17 \cdot 10^8$	$1,975 \cdot 10^8$	$3,202 \cdot 10^8$
$V^*$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	185,3	281	99,7
$n_i$	1	1	2

Cette méthode est l'une des plus précises de celles existantes. Toutefois le nombre élevé de paramètres cinétiques utilisés la rend tributaire des expériences et empêche l'utilisation d'un même jeu de constantes pour différents combustibles et conditions opératoires. De plus, le temps de calcul est alourdi par le nombre d'espèces considérées.

#### 2.2.2.4 Troisième étape : réactions secondaires

Les réactions secondaires sont la partie la moins connue de la pyrolyse. En effet, les phénomènes mis en jeu sont complexes et difficiles à étudier séparément. Les compositions des différentes espèces évoluent, principalement sous l'action de la chaleur. Les réactions homogènes dans la phase gazeuse conduisent à l'évolution de la composition des gaz, essentiellement sous l'effet de la réaction de vapogazéification (voir relation (2.4)).

De plus, les goudrons primaires sont convertis en gaz et dans une moindre mesure en suies/carbone et en goudrons secondaires. Ce phénomène est catalysé par le charbon, qui continue sa carbonisation en libérant les atomes H et O pour se purifier en carbone.



Parmi les modèles traitant des réactions secondaires, la quasi-totalité prennent en compte la conversion thermique des goudrons en gaz (réactions  $k_4$  de la Figure 2.3, et  $k_3$  de la Figure 2.6).

La grande majorité des modèles utilise une seule relation d'Arrhenius pour calculer le taux de réaction. Ce dernier ne dépend donc que de la concentration en goudrons primaires et de la température.

La Figure 2.8 montre une comparaison entre les différents paramètres cinétiques.

Ces tendances, décrites sur la Figure 2.8, montrent des écarts significatifs entre les différents modèles proposés, issus de la littérature. Les raisons principales à l'origine d'une telle dispersion sont : la nature du combustible employée, les conditions opératoires, les méthodes mathématiques et le type de réacteurs utilisés.

Les principaux produits du craquage des goudrons primaires sont donc des gaz incondensables et de la vapeur d'eau. Les autres produits secondaires sont généralement négligés. Ce mécanisme produit également dans une moindre mesure des goudrons secondaires et un résidu solide. Ce dernier intègre du carbone pyrolytique, du charbon et des suies.

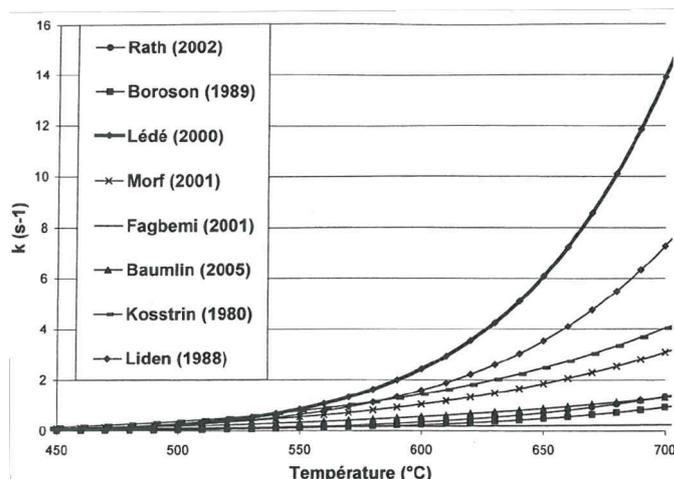


Figure 2.8 – Comparaison des paramètres cinétiques du craquage des goudrons en gaz [137].

### 2.2.2.5 Composition des gaz produits

La composition de l'entité générique « gaz », utilisée par la majorité des modèles, est déterminée à la fin des expériences par un modèle d'équilibre ou par des coefficients empiriques. Dans ce dernier cas, une différenciation des gaz provenant de la pyrolyse de la biomasse ou du craquage des goudrons peut être effectuée en utilisant deux jeux de coefficients [38]. Par exemple, selon les résultats expérimentaux de Fagbemi et al. (2001) [115], la composition des gaz incondensables est, à respectivement 400, 600 et 800°C, CO : 34,2 / 42,5 / 50,2% ; CO<sub>2</sub> : 51,9 / 23,2 / 9,1% ; H<sub>2</sub> : 1,3 / 10,8 / 20,8% ; CH<sub>4</sub> 9,3 / 16,5 / 14,2% ; C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> : 3,3 / 7,2 / 5,8%.

En cas de différenciation des gaz ou de modèle d'équilibre, la principale réaction, permettant de prendre en compte l'effet de la chaleur sur la composition des gaz, est la réaction de vapogazéification (relation (2.15)). Le reformage du méthane (relation (2.16)) peut également être considéré.

### 2.2.3 La position des différents modèles de pyrolyse

Les études de cinétiques, en conditions isothermes (température du four), conduisent à l'élaboration de modèles numériques permettant de décrire au mieux la vitesse de dégradation (perte de masse) des échantillons de bois dans un domaine de température bien déterminé. Il est admis que le domaine de dégradation du bois s'étend de 200°C à 500°C, la vitesse maximum de dégradation étant atteinte entre 350°C et 400°C. De plus, ces modèles plus ou moins complets et complexes tentent de décrire de la façon la plus juste possible les mécanismes de dégradation de la biomasse. De nombreuses études ont été menées, surtout en ce qui concerne la pyrolyse basse température (carbonisation), et ont conduit à l'établissement d'un nombre important de modèles.

Les cinétiques de dégradation du bois sont étudiées essentiellement par l'intermédiaire de mesures thermogravimétriques. Ces études permettent, selon les conditions opératoires, d'obtenir plusieurs informations. La mesure de la perte de masse d'un échantillon soumis à une élévation de température régulière permet de déterminer le domaine de température lié à la dégradation de cet échantillon.

Pour décrire la pyrolyse, celle-ci peut être décomposée en trois, voire quatre étapes de pyrolyse : biomasse activée, réaction primaire et réaction secondaire (voire tertiaire dans certains cas). Ces déclinaisons sont plus ou moins décrites au travers de la littérature, sachant que la principale problématique concerne le nombre de paramètres, de constantes de cinétiques pour traduire ces phénomènes. De plus, d'un point de vue expérimental, il est très complexe de différencier chaque étape de manière précise.

La première étape de pyrolyse consiste à l'activation de la biomasse, c'est-à-dire la création de sites actifs sur les particules de biomasse. Cette étape est rarement traitée dans la littérature, car elle nécessite de faire des études à une échelle inférieure de celle de la particule. Ce qui n'est pas notre cas.

Un examen complet des modèles de cinétique des réactions de pyrolyse de la biomasse est décrite dans la communication de [350]. Les nombreux modèles de pyrolyse peuvent être divisés en trois catégories principales : les modèles de réaction globale à une seule étape, modèles en plusieurs étapes (décomposition du bois, trois espèces), et modèles semi-globaux (à deux espèces) [319, 159, 13, 321]. le processus de pyrolyse est fréquemment décrit comme procédure de réactions :

- en compétition (c'est-à-dire indépendante en parallèle) [260, 43, 322],
- consécutives (ou séquentielle) [343, 330, 19, 212],
- combinées [13, 40, 206, 236, 227].

La deuxième étape est communément utilisée pour décrire la réaction de pyrolyse car elle constitue l'étape majeure permettant de transformer la matière solide en gaz. Par ailleurs, elle a donc été plus amplement étudiée au travers de la littérature donc de nombreux modèles existent tels que le modèle global, le modèle à deux et trois espèces, le modèle de décomposition du bois (lignine, cellulose et hémicellulose), le modèle avec différenciation du gaz, et bien d'autres encore. Les plus couramment utilisés dans la littérature sont le modèle global et celui à trois espèces.

Le modèle de réaction globale (en une étape) décrit le taux global de dégazage à partir de la matière globale de biomasse. Cette approche se décline en une seule étape est assez simple, elle a néanmoins fourni un bon accord avec les dynamiques comportementales observées expérimentalement [256, 335, 69]. Une étude fréquemment citée [21] a révélé que la pyrolyse de différents substrats cellulosiques peuvent être décrits de façon adéquate par une réaction globale endothermique en une seule étape irréversible qui fait suite à une première loi de vitesse de premier ordre avec une énergie apparente d'activation globale d'environ 238 kJ.mol<sup>-1</sup>. L'utilité de cette approche en une seule étape globale est cependant limitée par l'hypothèse d'un rapport de masse fixe entre les produits de pyrolyse (c'est-à-dire volatiles et charbon), ce qui empêche la prévision des rendements de produits suivant les conditions opératoires [92]. En outre, dans la plupart des systèmes de pyrolyse, les cinétiques chimiques régissant les différentes réactions sont très complexes et très proches thermiquement parlant pour évaluer de manière précise les différentes énergies d'activation séparément les unes des autres. Cette difficulté est mise en évidence avec la dispersion des résultats présentés en Figure 2.4. Les résultats sont à la fois très nombreux et divergents, et ne permettent pas de tendre vers une solution commune et adaptable à tout type de biomasse. Il est donc nécessaire pour ces modèles de connaître les conditions opératoires

exactes et la nature de la biomasse utilisée, tout comme le modèle global. Il n'est donc guère plus prédictif que le modèle global. En effet, lorsqu'un modèle global est correctement décrit, les données obtenues peuvent être fiables et très représentatives des expériences menées.

## 2.2.4 Gazéification

D'un point de vue purement chimique, la gazéification est la transformation d'un combustible solide (bois, char, charbon) en un gaz sous l'action d'un réactif oxydant qui peut être la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou même l'oxygène (combustion).

Le procédé de gazéification peut être réalisé à la vapeur d'eau, à l'aide du dioxyde de carbone ou sous l'action de l'hydrogène. Plusieurs études ont été réalisées pour déterminer les processus élémentaires de ces réactions ainsi que leur paramètres cinétiques [205, 59, 70, 105, 235]. La gazéification en présence de  $\text{CO}_2$  est généralement plus lente que la gazéification à la vapeur d'eau (2 à 5 fois selon Mermoud (2006) [235]). Par ailleurs ces réactions sont elles-mêmes considérées comme très lentes par rapport à la pyrolyse du bois.

La gazéification suit un mécanisme hétérogène : le gaz réactif est absorbé à la surface (des liaisons de type Van der Waals se forment entre des atomes de carbone et ceux du gaz). Les chaleurs d'adsorption mises en jeu sont suffisamment faibles pour que l'adsorption physique soit réversible. La réaction a ensuite lieu entre l'atome de carbone et le gaz. Enfin, les produits formés sont désorbés.

L'étude de la cinétique chimique de la réaction de gazéification fait apparaître différentes expressions caractérisant la vitesse de cette réaction. Plusieurs modèles de cinétiques peuvent être considérés.

### 2.2.4.1 Présentation des réactions

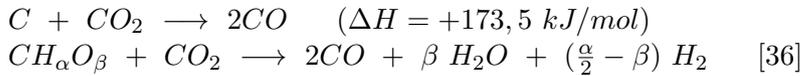
Plusieurs réactions chimiques se déroulent pendant la gazéification. Elles se classent en deux catégories : réactions hétérogènes entre le charbon et les gaz, et homogènes entre les gaz. La liste ci-dessous présente les principales réactions ; les enthalpies de réactions sont données à  $T=298\text{K}$  [119, 237, 288]. Dans la littérature, le charbon produit par pyrolyse est parfois considéré par simplification comme du carbone pur C. À  $600^\circ\text{C}$ , sa composition est  $\text{CH}_{0,28}\text{O}_{0,04}$  [141] dans un gazogène à deux étages. Cette composition varie avec la température, les conditions opératoires et la nature de la biomasse. C'est pourquoi en toute rigueur, le charbon doit être considéré par la formule élémentaire  $\text{CH}_\alpha\text{O}_\beta$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont généralement déterminés expérimentalement. Cette distinction provoque des modifications sensibles des réactions hétérogènes étudiées.

Outre la combustion, trois réactions de gazéification mettent en jeu le charbon et la phase gazeuse (vapeur, dioxyde de carbone et hydrogène). Ces réactions sont dites surfaciques. Le gaz est en effet adsorbé à la surface de la particule de carbone. Il réagit ensuite sur ses sites actifs. Les produits de la réaction sont finalement désorbés et quittent alors la surface de la particule. Le mécanisme chimique est d'autant plus complexe qu'il y a concurrence entre plusieurs réactions, impliquant de nombreux radicaux intermédiaires.

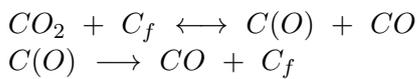
Les sites actifs sont des sites dus aux irrégularités surfaciques. Les forces de valence résultantes induisent un transfert d'électrons liant gaz et solide ou provoquant l'adsorption. La

réactivité du charbon traduit le nombre de sites actifs des particules. Elle influe énormément sur le taux de gazéification. Elle découle de : (1) dislocations ou bords du carbone ; (2) des impuretés inorganiques et (3) des groupes fonctionnels oxygène et hydrogène du charbon, en cas de pyrolyse incomplète [214].

**Réaction de Boudouard**

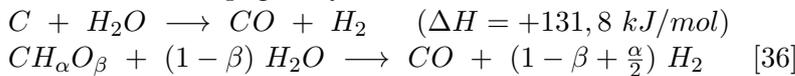


Le phénomène d'adsorption chimique à la surface du charbon joue un rôle déterminant lors des réactions hétérogènes entre les atomes de carbone et les gaz  $CO_2$  et  $H_2$ . Ainsi le mécanisme de gazéification au  $CO_2$  peut être modélisé en deux étapes selon le mécanisme Langmuir-Hinshelwood [214] :

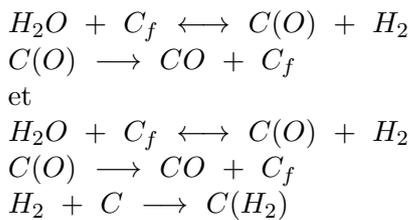


avec  $C_f$  : site actif libre, prêt pour la réaction ; et  $C(O)$  : composé oxygéné formé par adsorption chimique du  $CO_2$  sur la surface du carbone. Ce mécanisme en deux étapes est une méthode relativement simple et précise pour retranscrire les observations expérimentales. Les données cinétiques sont d'autant plus difficiles à obtenir que le modèle soit complexe. Feng et Bhatia (2002) [117] discutent de la validité du modèle cinétique appliqué à la gazéification. En conclusion, ils indiquent que le modèle standard d'équilibre chimique, négligeant donc le phénomène d'adsorption chimique, est valide dans la plupart des cas pour la gazéification au  $CO_2$ .

**Réaction de vapogazéification**

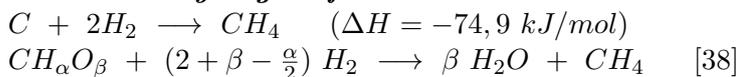


L'action de la vapeur d'eau est analogue à celle du dioxyde de carbone. Sa modélisation est elle aussi semblable, selon les deux principaux mécanismes suivants :



Les constantes cinétiques présentes dans la littérature sont voisines voir même égales à celles données pour la réaction de Boudouard.

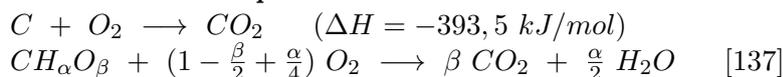
**Réaction d'hydrogazéification**



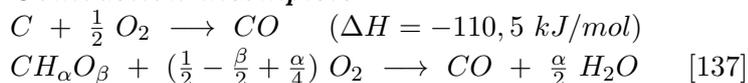
Cette réaction est la moins connue des réactions de gazéification. Peu d'études ont été menées pour en comprendre les mécanismes et déterminer des constantes cinétiques fiables.

En effet, du fait de son faible taux de réaction, son influence sur le procédé de gazéification reste en général marginale, hormis dans le cas de l'hydrogazéification qui utilise l'hydrogène comme oxydant. Di Blasi (2000) [38] suppose une différence d'un facteur de  $10^3$  comparativement aux réactions C-CO<sub>2</sub> ou C-H<sub>2</sub>O. La différence est encore plus grande selon Liu et al. (2001) [224], qui utilisent une énergie d'activation 6 fois supérieure et un facteur d'activation 1000 fois inférieur à ceux utilisés pour la réaction de Boudouard. Le taux de réaction est au premier abord seulement dépendant au premier degré de la concentration en hydrogène :  $R = k \cdot C_{H_2}$ . Toutefois la teneur en oxygène du carbone résiduel de la pyrolyse l'influence également,  $R \approx 0$  pour le carbone pur. Enfin l'addition de vapeur l'accélère significativement [214].

#### **Combustion complète**



#### **Combustion incomplète**



C'est la réaction qui fournit le plus de chaleur durant le procédé et qui provoque également le plus d'irréversibilité dans un gazogène "classique". Une attention particulière doit donc lui être accordée. Le CO<sub>2</sub> et le CO sont les produits primaires de la combustion complète et incomplète du carbone. Le CO est ensuite oxydé par l'oxygène, produisant du CO<sub>2</sub>, alors que le CO<sub>2</sub> réagit avec le charbon pour former du CO. Il est donc difficile de déterminer la composition exacte du gaz final, d'autant plus que la réaction primaire est un processus compliqué, résultat d'une chaîne de réactions intermédiaires mettant notamment en jeu les sites actifs du carbone. Le CO joue le rôle d'inhibiteur lors de la combustion du carbone. L'oxygène est le facteur limitant dans les conditions de combustion partielle dans le gazogène. Le rapport CO/CO<sub>2</sub> de la réaction primaire a été fortement étudié dans le cas du charbon [183, 24, 365].

#### **Réaction de vapogazéification**



#### **Reformage du méthane**



### **2.2.4.2 Modélisation des réactions hétérogènes**

La réaction de gazéification étant une réaction hétérogène, la surface réactive a une influence considérable sur la réactivité du charbon. Il est important de préciser que la surface disponible pour la réaction évolue fortement avec l'avancement de la réaction. Lors de la pyrolyse du bois, la formation et le dégagement des matières volatiles entraînent la formation de pores répartis en trois catégories en fonction de leur diamètre  $d_{pore}$  :

- les micropores :  $d_{pore} < 2 \text{ nm}$

- les mésopores :  $2 < d_{pore} < 50$  nm
- les macropores :  $d_{pore} > 50$  nm

La répartition entre les micro, méso et macropores dépend de l'origine du charbon et de ses conditions de pyrolyse. Si la plupart des auteurs s'accordent à dire que la surface réactive est primordiale dans le processus de gazéification, la définition de la surface réactive, i.e. l'identification des pores qui participent réellement à la réaction, reste sujette à discussion. Pour Roberts [283], la réaction des charbons avec  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  utilise et développe toute la surface microporeuse. De même, pour Graboski [149], la vitesse de vapogazéification est proportionnelle au nombre de sites actifs de la surface, qui évolue avec l'avancement de la réaction. Au contraire, Fushimi et al. [129] expliquent que les macropores, parce que plus accessibles aux réactifs, sont le siège principal de la réaction, alors que les micropores semblent très peu y participer. Leur réflexion s'appuie sur les différences de réactivité observées sur leurs charbons, liées aux différences dans les surfaces macroporeuses. Au-delà du fait que la définition de la surface réactive est controversée, sa détermination par les méthodes classiques pose problème. En effet, les diverses techniques d'analyse comme l'adsorption/désorption (à l'azote, à l'argon ou au dioxyde de carbone) ou la porosimétrie mercure sont elles aussi discutables. Par conséquent, la comparaison des résultats obtenus par les différents auteurs reste aujourd'hui difficile.

Trois principaux phénomènes peuvent limiter les réactions entre particules et phase gazeuse, déterminant ainsi le taux réel de réaction. Il s'agit de :

- la diffusion de masse (produits et réactifs gazeux) et de chaleur à travers la couche limite environnant la particule ;
- la diffusion de masse et de chaleur dans la structure poreuse de la particule ;
- la cinétique des réactions.

Trois différentes approches sont possibles pour les modéliser : Approche volumique, à l'échelle d'une particule et d'équilibre. Nous en présenterons ici deux d'entre elles, car la troisième correspond à la méthode d'équilibre chimique qui n'est pas possible à modéliser en instationnaire, qui constitue notre étude.

### **Approche volumique**

Cette approche calcule un taux de réaction volumique pour les réactions hétérogènes. Le taux de réaction cinétique peut être calculé par une loi d'Arrhenius ou par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La diffusion des réactifs et produits gazeux dans le film gazeux et à l'intérieur des particules de charbon peut être prise en compte par un coefficient d'efficacité dépendant du module de Thiele ou en associant les taux de diffusion et cinétique calculés en parallèle. La détermination des taux volumiques est obtenue soit par un suivi de toutes les particules, soit par le calcul du nombre de particules par unité de volumes.

### Modèle à noyau inerte et rétrécissement des particules

Di Blasi (2000) [38] présente dans le cadre de la modélisation 1D d'un gazogène co-courant à toit ouvert un modèle à noyau inerte et rétrécissement des particules. Deux mécanismes diffusion à travers le film gazeux et cinétique intrinsèque déterminent le taux de réactions global. La densité et donc la porosité du lit sont considérées constantes. Les taux de

réactions cinétiques sont calculés sur la base d'une dépendance linéaire de ce taux par rapport à la concentration de l'espèce gazeuse réactive (modèle du premier ordre) :

$$R = V_p \frac{C_g}{\frac{1}{k_m} + \frac{1}{k_c}} \quad (2.5)$$

Avec  $C_g$  : la concentration du gaz réactif ( $\text{kg}/\text{m}^3$ );  $k_c$  cinétique de réaction sous forme de loi d'Arrhenius ( $\text{s}^{-1}$ );  $V_p = \frac{3(1-\varepsilon)}{r_p}$  où  $r_p$  est le diamètre de la particule (m), déduit à partir du diamètre initial de la particule  $r_0$ ,  $\left(\frac{r_p}{r_0}\right)^3 = (1-\xi) \cdot x + \xi$  qui traduit le rétrécissement des particules selon l'avancement de la conversion du carbone  $x$ .  $\xi$  est le taux de matières minérales du combustible.  $k_m$  est la cinétique du transfert de masse ( $\text{s}^{-1}$ ).

#### Modèle du taux volumique local

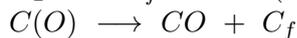
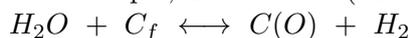
Groeneveld et Van Swaaij (1980) [154] posent quatre hypothèses :

- l'approximation de l'état pseudo-constant de la concentration des gaz réactifs dans le grain est considérée valable ;
- la température est supposée uniforme dans le grain, ce qui est confirmé par les calculs et des mesures directes ;
- le transport de masse extérieur n'est pas pris en compte, son influence est en effet négligeable pour le  $\text{CO}_2$  selon des expériences d'évaporation de l'eau pour déterminer la relation de Sherwood-Reynolds ;
- le transport des produits hors du grain n'influe pas sur le taux de réaction.

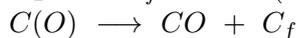
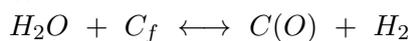
Le taux de réaction est exprimé par :  $R = -k \cdot C_g^n C_p^m$ ; avec  $C_g$  la concentration des gaz réactifs et  $C_p$  la concentration de solide. Les constantes de cinétiques du taux de réaction sont obtenues par analyse thermogravimétrique de particules de charbon de bois. Ce modèle donne généralement des résultats satisfaisants, en prenant en compte la porosité des particules. Toutefois, l'utilisation d'une équation différentielle du deuxième ordre complexifie singulièrement la résolution du système d'équation.

#### Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est couramment utilisé pour simuler des réactions surfaciques, où des composés gazeux sont absorbés sur les particules. Il permet de prendre en compte le phénomène d'inhibition qui généralement consiste en une compétition pour l'accès aux sites actifs du solide. Différentes applications sont possibles, suivant le système considéré. Plus d'informations sont récapitulées dans l'article de Laurendeau (1978) [214]. Par exemple, Gobel et al. (2002) [141] utilisent ce modèle suivant les mécanismes :



et



Le taux de réaction du charbon  $R$  dépend de la réactivité du charbon  $f(X)$  ainsi que de la cinétique des réactions hétérogènes  $k$  :

$$R = -\frac{1}{m_{charbon}} \cdot \frac{dm_{charbon}}{dt} = k \cdot f(X) \quad (2.6)$$

$$f(X) = 32,17X^6 - 57,17X^5 + 46,10X^4 - 16,04X^3 + 2,92X^2 + 0,297X + 0,529 \quad (2.7)$$

$$k_w = \frac{k_{1,fw}P_{H_2O}}{1 + \frac{k_{1,fw}}{k_3}P_{H_2O} + \frac{k_{1,bw}}{k_3}P_{H_2}} \quad (2.8)$$

$$k_c = \frac{k_{1,fc}P_{CO_2}}{1 + \frac{k_{1,fc}}{k_3}P_{CO_2} + \frac{k_{1,bc}}{k_3}P_{CO}} \quad (2.9)$$

Les réactions de Boudouard et de vapogazéification sont supposées en concurrence. Les deux mécanismes se disputent ainsi les sites actifs disponibles à la surface de la particule de charbon. Le taux de réaction global n'est donc pas égal à  $k_c + k_w$  mais est calculé par l'équation qui suit, pour tenir compte de cette limitation :

$$k_c = \frac{k_{1,fc}P_{CO_2} - k_{1,fw}P_{H_2O}}{1 + \frac{k_{1,fc}}{k_3}P_{CO_2} + \frac{k_{1,bc}}{k_3}P_{CO} + \frac{k_{1,fw}}{k_3}P_{H_2O} + \frac{k_{1,bw}}{k_3}P_{H_2}} \quad (2.10)$$

$k_{1,fc}$ ,  $k_{1,bc}$ ,  $k_{1,fw}$ ,  $k_{1,bw}$ ,  $k_3$  sont obtenus par l'équation d'Arrhenius.

$f(X)$  est déterminé sur la base des mesures de la réactivité du charbon, dépendant du degré de conversion  $X = \frac{m_{ini} - m}{m_{ini}}$ .

### Approche discrète : modèle de particules

Ce type de modèle calcule les taux de réaction particulaire, c'est-à-dire qu'il considère les réactions à l'échelle d'une particule.

#### Modèle du rétrécissement du noyau n'ayant pas réagi

Ce modèle, élaboré par Wen et Chaung (1979) [347], considère que les réactions hétérogènes se déroulent à la surface du noyau de la particule. Ce dernier contient tout le charbon n'ayant pas réagi. Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction de réduction, le diamètre du noyau diminue jusqu'à la conversion totale. La formation d'une couche de cendres limitant les transferts de masse peut également être modélisée. C'est l'un des modèles les plus simples des réactions gaz-solide. Toutefois, si la cinétique des réactions est lente, si les particules sont de grand diamètre ou très poreuses, les réactions hétérogènes se déroulent plutôt à l'intérieur de la particule qu'à la surface extérieure.

En toute rigueur, le modèle n'est donc pas applicable à la gazéification. La diffusion dans les pores internes doit être prise en compte, la surface de contact d'une cellule poreuse avec le gaz étant beaucoup plus élevée que sa seule surface extérieure [214]. Groeneveld et Van Swaaij (1980) [154] montrent que ce modèle surestime fortement la diminution du diamètre des particules. Ce modèle est néanmoins largement utilisé dans la littérature [38, 65].

#### Modèle des réactions surfaciques multiples

Smith (1982) [303] postule que le taux de réaction dans une particule peut être exprimé comme écrit dans l'équation (2.11).

$$R = D_0(C_g - C_s) = k_c(C_s)^n \quad (2.11)$$

Avec  $D_0$  : le coefficient de diffusion dans le milieu (en  $m^2.s^{-1}$ );  $C_g$  : la concentration moyenne du réactif gazeux dans le milieu (en  $kg.m^{-3}$ );  $C_s$  : la concentration moyenne

gazeux à la surface de la particule (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ );  $k_c$  : cinétique chimique (équation d'Arrhenius) (en  $\text{s}^{-1}$ );  $n$  : l'ordre apparent de la réaction. À partir de cette analyse, les réactions surfaciques peuvent être calculées en considérant la réaction suivante :

espèce de la particule  $j(\text{s})$  + espèce gazeuse  $n(\text{g}) \rightarrow$  produits

Le taux de réaction est alors :

$$\begin{aligned} \overline{R}_j &= A_p \eta_r Y_j R_{j,r} \\ R_{j,r} &= R_c \left( p_n - \frac{R_{j,r}}{D_0} \right)^n \end{aligned} \quad (2.12)$$

Avec  $\overline{R}_j$  : le taux de destruction du carbone ( $\text{kg}/\text{s}$ );  $A_p$  la surface de la particule ( $\text{m}^2$ );  $Y_j$  la fraction massique de l'espèce  $j$  dans la particule;  $\eta$  le facteur d'efficacité;  $R_{j,r}$  : le taux de réaction surfacique par unité de surface ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $p_n$  la pression partielle dans le milieu de l'espèce gazeuse  $n$  (Pa);  $R_c$  : le taux de réaction cinétique  $R_c = A_r \cdot T^{\beta_r} \cdot \exp(-\frac{E}{RT})$ .

#### Modèles intrinsèque et taux de réaction surfacique cinétique/diffusion

Ces deux modèles prennent en compte l'effet de la cinétique et du taux de diffusion  $D_0$  pour calculer le taux de réaction.

$$\frac{dm_p}{dt} = -\pi d_p^2 \frac{\rho R T Y}{m} \cdot \frac{D_0 R}{D_0 + R} \quad (2.13)$$

Avec  $R$  : le taux de réaction chimique;  $D_0 = \frac{C_1}{d_p} \left( \frac{T_p - T_\infty}{2} \right)^{0,75}$ ,  $C_1$  étant une constante.

Dans le modèle du taux de réaction surfacique cinétique/diffusion [31, 118],  $R$  est calculé suivant sous forme de loi d'Arrhenius. Dans celui intrinsèque [303], la diffusion des pores est également prise en compte :  $R = \eta d_p \rho_p A_{sp} k_c / 6$  avec  $\eta$  le facteur d'efficacité, relatif à la surface;  $A_{sp}$ , la surface spécifique interne de la particule ( $\text{m}^2$ ). Le rétrécissement des particules peut être pris en compte par l'équation (2.14).

$$\begin{aligned} \frac{d_p}{d_{p,0}} &= \left( \frac{m_p}{m_{p,0}} \right)^\alpha \\ \frac{\rho_p}{\rho_{p,0}} &= \left( \frac{m_p}{m_{p,0}} \right)^\beta \end{aligned} \quad (2.14)$$

Avec :  $3\alpha + \beta = 1$ ; et  $\alpha$  : le coefficient reliant le diamètre des particules au degré de combustion;  $\beta$  : le coefficient reliant la densité des particules au degré de combustion.

### **2.2.4.3 Modélisation des réactions homogènes**

Les réactions impliquant les gaz générés par la gazéification comprend des réactions de synthèse : la composition du gaz est modifiée sous l'action de réactions et d'équilibre en phase gaz. On considère ainsi, pour les réactions de synthèse, toute réaction catalytique ou non impliquant l'un des gaz valorisables :  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  [38, 70]. Les réactions de reformage des hydrocarbures légers sont ainsi fournies.



Avec comme cinétique chimique, suivant Liu et Gibbs (2003) [223],  $R = k \left( C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{k} \right)$  avec  $k = 0,0265 \cdot \exp\left(\frac{32900}{RT}\right)$ .



Suivant Liu et Gibbs (2003) [223], la cinétique chimique analysée expérimentalement est :  $R = kC_{CH_4}C_{H_2O}$  avec  $k = 3000 \cdot \exp\left(-\frac{125530}{RT}\right)$ .

### 2.2.5 La position des différents modèles de gazéification

La littérature propose différentes valeurs pour des coefficients de cinétiques des modèles présentés ci-dessus. Le Tableau 2.5 fournit certaines d'entre elles suivant la gazéification étudiée et l'approche utilisée. Chejne (2002) [59] décrit la gazéification d'un charbon d'origine minéral, Mermoud (2006) [235] prend en compte la surface réactive du charbon sur laquelle la réaction a lieu, Dupont (2006) [105] a étudié la gazéification du charbon issu d'une pyrolyse rapide de petites particules de bois dans un lit fluidisé, Chen(2003) [64] a gazéifié des résidus des industries papetières dans un lit fluidisé à bulles.

Il ressort d'une revue des modèles existants synthétisée dans le Tableau 2.5 que trois approches sont utilisées pour modéliser les réactions surfaciques. Les modèles volumiques calculent un taux de réaction volumique, comme pour les réactions homogènes, en y intégrant éventuellement la limitation due aux transferts de masse. Les modèles de particules, quant à eux, déterminent un taux de réaction pour chaque particule. Enfin les modèles d'équilibre, qui considèrent que les produits des réactions sont à l'équilibre. Aucun taux de réaction n'est alors calculé mais la composition des gaz est obtenue grâce aux constantes d'équilibre. Par ailleurs, l'hydrogazéification est généralement négligée ou alors les constantes cinétiques utilisées sont de plusieurs ordres de grandeurs inférieures à celles de la vapogazéification et de la réaction de Boudouard. De même, le charbon est majoritairement considéré comme du carbone pur, ce qui est approximatif comme nous l'avons vu en introduction de ce chapitre. Les réactions homogènes de combustion sont considérées complètes et irréversibles, alors que la réaction mélange gaz - eau est toujours réversible avec un équilibre dépendant de la température et des concentrations des espèces chimiques.

Tableau 2.5 – Constantes cinétiques de la gazéification utilisées dans la littérature. V : Volumique, P : Particule, E : Équilibre;  $E_a$  à multiplier par  $10^8$  en  $\text{J.kmol}^{-1}$ ; LF : Lit Fixe, LE : Lit Entraîné, T : thermobalance.

Réf.	Type	Comb- ustible	App- roche	C-H <sub>2</sub> O		C-CO <sub>2</sub>		C-H <sub>2</sub>	
				A	$E_a$	A	$E_a$	A	$E_a$
[59]		charbon	V	$5,95 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,134	$3,92 \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2,239		
[38]	LF	biomasse	V	$7,92 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2,18	$7,92 \cdot 10^4 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2,18	$79,2 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2,18
[154]	LF	bois	V	$10^6 \text{ m}^{2,1} \cdot \text{mol}^{-0,7} \cdot \text{s}^{-1}$	2,171	$10^6 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	2,171		
[312]	LF	biomasse	E	$3,098 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	1,3628	$1,22 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$	1,6926	$1,472 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$	0,9179
[60]	LE	charbon	P	$0,0732 \text{ kg} \cdot \text{Pa}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$	1,15	$0,0732 \text{ kg} \cdot \text{Pa}^{-0,5} \cdot \text{s}^{-1}$	1,125		
[340]	LE	charbon	P			$4364 \text{ s}^{-1}$	2,48		
[268]	LE	bois	P	$7,5 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,3	$1,5 \cdot 10^4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$	0,3		
[119]	LE	charbon	V	$1,4 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$	1,795	$3,4 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$	1,795		
[224]	LE	charbon	P	$2470 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,75	$2470 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	1,75	$1,2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	10,34
[65]	LE	charbon		$1,33 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1,47	$4,4 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	1,62	$0,12 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	17921
[169]	T	charbon	V	$1,23 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{atm}^{-0,75}$	1,98				

## Conclusion

Le processus de pyro-gazéification peut être découplé en un processus de pyrolyse et un processus de gazéification, étudiés séparément, en série ou dans une seule unité. La nature et la proportion de ces phases dépendent de nombreux paramètres, essentiellement du combustible utilisé et des conditions d'échauffement pariétal.

Notre approche consiste à étudier la pyrolyse et la gazéification d'une particule de bois soumise à de hautes températures (jusqu'à 1000 K) comparables à celles observées dans un lit fluidisé. À partir de cette étude, un modèle de pyrolyse qui restitue la distribution des produits de pyrolyse et les propriétés caractéristiques de la particule sera développé dans le Chapitre 5.

Comme cette description le fait ressortir, aucune de ces techniques ne permet d'accéder à l'évolution du diamètre de la particule au cours du temps. Cette information est capitale car durant la pyrolyse 80% de la masse de la particule de biomasse est convertie en gaz avec une évolution de sa masse volumique. Cette non existence de technique pour mesurer la taille d'une particule de biomasse au cours du temps nécessite de mettre en place une nouvelle méthode afin d'accéder à cette information essentielle pour la simulation.

La pyrolyse joue un rôle important car elle détermine la distribution des produits primaires (charbon (ou charbon), gaz et vapeurs) et conditionne par la suite les performances d'un procédé thermo-chimique. Il existe plusieurs modèles de cinétiques dont les plus détaillés et les plus utilisés dans la littérature sont le modèle à trois espèces (gaz, goudrons et charbon) et le modèle de décomposition du bois (lignine, cellulose et hémicellulose). Par ailleurs l'intégration de la pyrolyse dans un modèle de réacteur de gazéification suppose de connaître avec précision ses données de cinétiques. Les données proposées dans la littérature sont aussi nombreuses que variées. Les écarts observés sont souvent attribués à l'hétérogénéité de la composition de la biomasse, aux conditions opératoires et aux dispositifs expérimentaux.

Différents modèles cinétiques ont été proposés pour la gazéification de la biomasse (ou charbon) suivant le gaz réactif utilisé. Les plus élaborés sont basés sur le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, qui prend en compte les phénomènes d'adsorption et d'inhibition par l'hydrogène. Le rôle joué dans la réaction par la surface réactive est universellement reconnu. D'autre part, la prise en compte de la surface réactive complique la modélisation du fait qu'elle se modifie au cours de la conversion. Cette dernière est généralement décrite sous forme de corrélation empirique en fonction du taux de conversion de la particule lors de la gazéification. Ces phénomènes sont d'autant plus difficiles à considérer qu'ils sont mal connus et aléatoires. L'étape de gazéification est le siège des réactions essentielles au procédé de gazéification. Cela se traduit par une augmentation du débit de gaz produit et de son PCI, ainsi que par l'élimination d'un sous produit (le charbon).

La modélisation du procédé est rendue délicate par la variabilité de la biomasse (nature, humidité et taille) et la multitude de paramètres employés, le mécanisme chimique complexe et les incertitudes expérimentales. Les goudrons restent encore méconnus. Seule une partie des quelques centaines de ces composés a été identifiée (parfois moins de 20%). Aucune masse molaire ou formule élémentaire globale n'est donc applicable en toute rigueur.

Le choix des mécanismes et des constantes de cinétiques utilisées dans le modèle est important car il va déterminer la composition des gaz de sortie. À ce niveau, la littérature

est très hétérogène, chaque auteur utilisant son propre jeu d'équations et les constantes de cinétiques présentes disponibles dans la littérature ou obtenues par expérimentation. Plus le nombre d'équations utilisées est grand, plus les résultats seront fiables et précis, mais également plus le temps de calcul sera long et plus le nombre de constantes de cinétiques à déterminer est élevé. Ces dernières sont par ailleurs obtenues dans des conditions variables selon chaque auteur. Il est donc difficile d'utiliser un ensemble de données issu de plusieurs sources différentes.

De plus, la nature et l'évolution des composés sont extrêmement dépendantes des conditions opératoires et des méthodes de mesure. Par conséquent, de nombreuses approximations doivent être utilisées. Par ailleurs, les modèles sont également fortement dépendants des constantes cinétiques employées. Ils utilisent fréquemment des relations ou constantes empiriques pour reproduire les résultats expérimentaux. Dans l'état actuel des connaissances, il n'est donc pas possible d'établir un modèle universel simulant avec précision l'ensemble des configurations possibles. Des hypothèses restrictives doivent être utilisées selon les conditions expérimentales.

Ce sont donc pour ces raisons majeures que nous avons décidé de mettre en place notre propre jeu de données de cinétiques chimiques au travers des expériences que nous avons menées séparément dans un réacteur de pyrolyse, et de gazéification à l'échelle d'une particule isolée. Ceci nous permet en effet d'avoir le contrôle sur toutes les conditions opératoires expérimentales et également d'adapter les expériences en fonction des besoins numériques comme nous le verrons dans le chapitre qui suit.

## Nomenclature

### Symboles grecs :

$\alpha_i$ : coefficient stoechiométrique	[ - ]
$\varepsilon$ : fraction volumique de gaz	[ - ]
$\eta$ : facteur d'efficacité	[ - ]
$\rho_p$ : masse volumique de la particule	[ kg.m <sup>-3</sup> ]

### Symboles romans :

$m_{biomasse}$ : masse de la biomasse	[ kg ]
$t$ : temps	[ s ]
$m_{gaz}$ : masse des gaz	[ kg ]
$A_i, k_0$ : facteur pré-exponentiel	[ s <sup>-1</sup> ]
$E_a$ : énergie d'activation	[ J.mol <sup>-1</sup> ]
$R$ : constante des gaz parfaits	[ J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]
$T$ : température	[ K ]
$k_i$ : cinétique chimique	[ s <sup>-1</sup> ]
$V$ : masse de goudrons produits	[ g ]
$V^*$ : masse finale de goudrons produits	[ mg.g <sup>-1</sup> ]
$n_i$ : ordre de la réaction apparent	[ - ]
$m$ : masse	[ g, kg ]
$\Delta H$ : enthalpie de réaction	[ kJ.mol <sup>-1</sup> ]
$C_i$ : concentration	[ kg.m <sup>-3</sup> ]
$r_p$ : diamètre de la particule	[ m ]
$r_0$ : diamètre initial de la particule	[ m ]
$x$ : taux d'avancement de la réaction	[ - ]
$D_i$ : coefficient de diffusion	[ m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> ]
$R_i$ : taux de réaction	[ kg.s <sup>-1</sup> ]
$p_i$ : pression partielle	[ Pa ]
$Y_i$ : fraction massique de l'espèce i	[ - ]
$A_{sp}$ : surface spécifique interne de la particule	[ m <sup>2</sup> ]

## Deuxième partie

# Outils numériques et approche DEM : description et validation



## Chapitre 3

# Outil de modélisation numérique d'un lit fluidisé dense : approche retenue



*Les écoulements diphasiques, de manière générale, ont connu une attention toute particulière ces vingt dernières années au vu de leurs nombreuses implications industrielles ou environnementales, et des développements des outils de simulation numérique de plus en plus performants. Dans les systèmes d'écoulement gaz-solide, les équations des milieux continus peuvent être résolues pour les deux phases ; c'est la méthode Euler-Euler ou méthode à deux fluides. Lorsque la phase gazeuse est considérée comme un continuum et la phase dispersée comme discrète, l'approche est appelée Euler-Lagrange. Dans notre étude, nous utiliserons la méthode DEM (Discrete Element Method), qui permet de suivre de manière Lagrangienne des "paquets", qui représentent chacun un ensemble de particules. Cette méthode, intermédiaire entre les approches Lagrangienne et Eulérienne, permet de simuler un lit fluidisé dense de quelques millions de particules. Cette méthode est implantée dans le logiciel CFD Ansys Fluent. Ce code intègre notamment le couplage hydrodynamique, transferts thermiques et de cinétiques chimiques. C'est pour ces raisons que nous avons choisi ce code de calcul pour étudier par simulation numérique de la pyrogazéification de la biomasse dans un lit fluidisé dense. Ce chapitre est consacré à une étude bibliographique succincte des approches numériques existantes pour modéliser un lit fluidisé dense, en déclinant leurs avantages et inconvénients, ainsi qu'un état de l'art de simulation numérique des écoulements diphasiques gaz-particules les plus couramment utilisés. Enfin, nous positionnerons notre étude par rapport aux travaux de la littérature.*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé . . . . .</b>	<b>75</b>
<b>Introduction . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>3.1 Modélisation des écoulements gaz-particules : panorama . . . . .</b>	<b>78</b>
3.1.1 L'approche Bulles-Émulsions (1D) . . . . .	78
3.1.2 L'approche DNS (Simulations Numériques Directes) . . . . .	79
3.1.3 L'approche Euler / Lagrange . . . . .	79
3.1.4 L'approche Euler / Euler . . . . .	81
3.1.5 L'approche Euler / DEM . . . . .	82
3.1.6 Limites et enjeux de la modélisation de la gazéification en lit fluidisé dense . . . . .	83
3.1.7 Les verrous de la simulation . . . . .	85
<b>3.2 Description de l'approche DEM . . . . .</b>	<b>86</b>
3.2.1 Modèle mathématique de la phase continue . . . . .	86
3.2.2 Modèle mathématique de la phase discrète . . . . .	87
<b>3.3 Synthèse sur l'état de l'art sur la simulation de gazéification     en lit fluidisé dense . . . . .</b>	<b>90</b>
<b>3.4 Mise en oeuvre et facilité d'utilisation des codes commerciaux     et libres . . . . .</b>	<b>93</b>
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>95</b>
<b>Nomenclature . . . . .</b>	<b>96</b>

---

## **Introduction**

La modélisation des systèmes diphasiques constitue un domaine important de la recherche à travers le monde entier. Les écoulements diphasiques gaz-particules ont connu une attention particulière depuis plusieurs décennies au vu de leurs nombreuses implications dans diverses problématiques industrielles ou environnementales : lits fluidisés, craquage catalytique, combustion solide ou liquide, le séchage... Les milieux naturels sont aussi le siège de nombreux écoulements turbulents diphasiques avec par exemple le transport de polluants dans l'atmosphère, la formation des nuages ou encore les éruptions volcaniques. Ces exemples non exhaustifs d'applications directes mettant en jeu des écoulements diphasiques sont le reflet d'enjeux scientifiques sous-jacents.

La modélisation d'un lit fluidisé gaz-solide nécessite de prendre en compte des phénomènes à différentes échelles. Le modèle a besoin d'être étudié à une échelle restreinte de laboratoire afin de comprendre plus finement la physique du système avant de pouvoir passer à l'échelle industrielle.

Dans les systèmes d'écoulement gaz-solide, les équations des milieux continus peuvent être résolues pour les deux phases ; on l'appelle la méthode Euler-Euler ou méthode à deux fluides. Lorsque la phase gazeuse est considérée comme un continuum et la phase dispersée comme discrète, l'approche est appelée Euler-Lagrange. Alder et Wainwright (1957) [15] introduisent les méthodes de dynamique moléculaire pour étudier le comportement macroscopique des particules. Ces techniques peuvent être adaptées à des modèles de particules discrètes tenant compte des interactions particule-particule. Le modèle de dynamique moléculaire associée aux mécanismes de contact est appelée Méthode à Éléments Discrets (DEM : Discrete Element Method). Cette approche a été appliquée dans plusieurs domaines tels que la mécanique des milieux granulaires par Cundall et Strack (1979) [73], le transport pneumatique par Tsuji et al. (1992) [327], des lits fluidisés par Tsuji et al. (1993) [326], des broyeurs par Mishra et Rajamani (1994) [240], la séparation des matériaux granulaires par Ketterhagen et al. (2007) [198], les mouvements de particules cohésives par Weber (2004) [344], et le mélange de matières solides dans un lit fluidisé par Rhodes et al. (2001) [279]. Une revue complète de la littérature se trouve par exemple dans les ouvrages publiés par Zhu et al. (2008) [369], et Deen et al. (2007) [80], et les publications de Tsuji (2000, 2007) [324, 325], qui résument les études basées sur la simulation en utilisant la méthode à éléments discrets (DEM).

Dans ce chapitre, nous faisons une comparaison entre les différentes approches existantes pour modéliser un lit fluidisé dense, avec les avantages et inconvénients de chaque approche ; de même pour les codes de simulation numérique connus et utilisés dans la littérature. Nous expliquerons également la méthode employée pour traiter les collisions, ainsi qu'un état de l'art de la littérature pour positionner notre étude.

## 3.1 Modélisation des écoulements gaz-particules : panorama

Les écoulements diphasiques peuvent être caractérisés par une phase porteuse continue, souvent turbulente (gaz ou liquide), transportant une ou plusieurs phase(s) dispersée(s) plus ou moins dense(s) (gouttes ou particules). Ces deux phases interagissent et il existe des échanges de quantité de mouvement, de masse, d'énergie ou de chaleur entre la phase continue et celle dispersée tendant à modifier les propriétés dynamiques et thermiques de l'écoulement global. Les modifications dynamiques de l'écoulement dispersé sont sensibles aux caractéristiques physiques des particules et à la nature du fluide. En effet, pour les particules solides, suivant le taux de présence volumique et le chargement massique, différents types d'écoulements dispersés peuvent être considérés, des écoulements très dilués avec une turbulence du gaz importante où la dispersion de particules n'affecte pas la phase porteuse et n'est nullement sensible aux collisions interparticulaires, aux écoulements plus chargés où les collisions interparticulaires jouent un rôle important sur l'agitation des particules. Outre ces différents régimes d'écoulements, les propriétés globales de l'écoulement peuvent être modifiées par les propriétés intrinsèques du fluide et des particules. Par exemple, suivant l'inertie dynamique des particules, des zones de l'écoulement peuvent être le siège d'accumulation de particules : c'est le phénomène de concentration préférentielle. De même, l'inertie thermique des particules et la capacité d'une particule à répondre aux fluctuations de température du fluide tendent à modifier la distribution spatiale de leur température.

Dans la dernière décennie, des efforts de recherche importants ont été faits pour développer des modèles détaillés afin d'étudier la complexité du comportement hydrodynamique des lits fluidisés [138, 301, 112, 144].

Suivant les échelles d'études des phénomènes, il existe plusieurs types de modélisation. D'une manière générale, deux types de modèles hydrodynamiques différents peuvent être distingués, Eulérien et Lagrangien. Tous deux considèrent la phase gazeuse comme un continuum. Les champs d'écoulement inférieur à la taille de la particule ne sont pas résolus, et des équations empiriques sont appliquées pour les interactions fluide/particules. En raison de la description de la suspension de particules en tant que continuum, les modèles eulérien nécessitent des lois de fermeture supplémentaires pour décrire les interactions particules/particules et particules/parois. Le diagramme représenté sur la Figure 3.1 suivant résume le concept de la modélisation en multi-échelle. Les premières modélisations, dues à Jackson (1963) [188] et Anderson and Jackson (1967) [20], sont des modèles semi-empiriques relevant des modèles à deux fluides.

### 3.1.1 L'approche Bulles-Émulsions (1D)

L'approche Bulles-Émulsions consiste à diviser en deux phase un lit fluidisé dense : une phase émulsion (mélange de gaz-solide) et une phase de bulles (gaz uniquement). Ce modèle fait partie des premières descriptions utilisées en unidimensionnel, prenant en compte les transferts de chaleur, de masse et de réactions chimiques. Le modèle considère une équation de transfert de matière pour chaque phase. La plupart des réactions ont lieu dans la phase émulsion, car elle est la combinaison de la matière solide et de gaz. En raison de la forte circulation des particules dans la phase émulsion, celle-ci est considérée comme un mélange homogène en température et en taux de présence de particules.

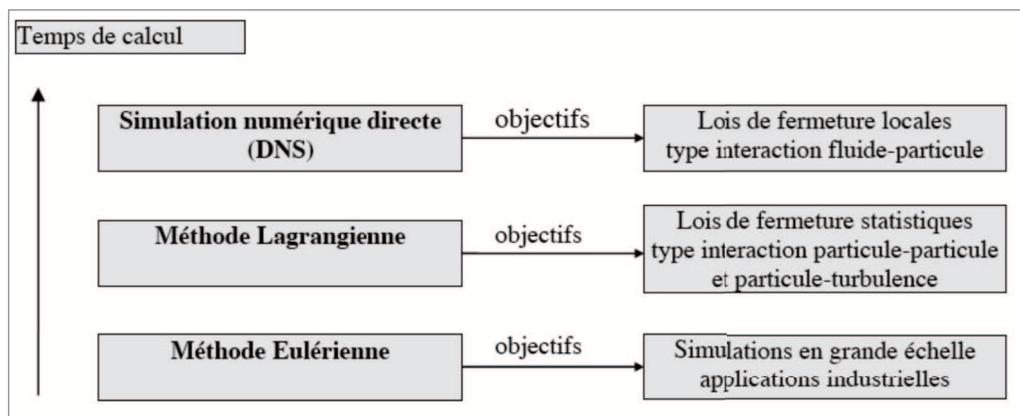


Figure 3.1 – Diagramme de la modélisation multi-échelle.

D'autre part, les bulles montent au travers du lit avec l'augmentation de la taille des bulles dans la partie supérieure du lit [76, 244]. Cette méthode permet de simplifier les phénomènes couplés hydrodynamique, transferts thermiques et chimiques ; on l'utilise généralement comme outil de dimensionnement afin d'évaluer l'influence des paramètres caractérisant un procédé gazéification en lit fluidisé dense [193].

### 3.1.2 L'approche DNS (Simulations Numériques Directes)

L'approche DNS repose sur l'utilisation d'un maillage plus fin que la plus petite échelle spatiale caractéristique de l'écoulement (voir Figure 3.2), associé à un pas de temps plus petit que le temps caractéristique des fluctuations. Les champs de grandeurs relatives au fluide sont déduits de la résolution des équations de Navier-Stokes, le mouvement de chaque particule est directement calculé en prenant en compte l'interaction avec les autres particules et la phase continue [282], [338]. Les simulations numériques directes des particules ne nécessitent pas d'hypothèses de fermeture. Toutefois, le nombre de particules à prendre en compte pour la simulation en zone dense devient trop important pour cette approche, qui n'est finalement applicable que pour un réseau de particules sphériques (de l'ordre d'une dizaine, voire centaine de particules) et les temps de calcul sont considérables. La simulation numérique directe peut être utilisée pour améliorer les lois de fermeture du type interaction fluide-particules [165].

L'intérêt principal de la DNS est de résoudre de manière la plus «exacte» possible des configurations à l'échelle microscopique pour en déduire des lois de fermeture fiables pour les modèles macroscopique, généralement en passant par des simulations à l'échelle mésoscopique, par exemple des boîtes tripériodiques avec une approche statistique. Les modèles obtenus à partir d'une prise de moyenne locale des équations de conservation permettent une meilleure compréhension des phénomènes et une prédiction plus précise des termes d'interactions.

### 3.1.3 L'approche Euler / Lagrange

Le fluide est modélisé par une approche des milieux continus alors que les particules sont suivies individuellement.

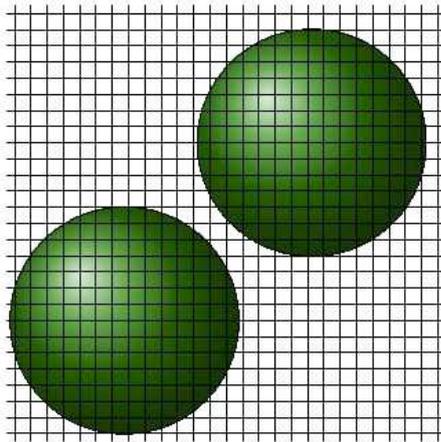


Figure 3.2 – Maillage adapté à la simulation directe des écoulements diphasiques (DNS).

La simulation des mouvements des particules se base sur une intégration de la trajectoire de toutes les particules en prenant en compte les effets physiques. Le mouvement de chaque particule est calculé à partir des équations de la dynamique en prenant en compte les interactions de type fluide-particule et les collisions particule-particule (Figure 3.3). Cette méthode permet de calculer les quantités moyennes de l'écoulement telles que la concentration, les vitesses moyennes, l'agitation, sans faire d'hypothèses particulières.

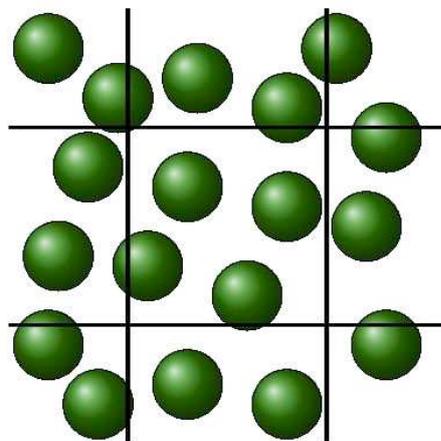


Figure 3.3 – Maillage adapté à la simulation de la phase discrète des écoulements diphasiques (Euler/Lagrange/DEM (Discrete Element Method) ou DPM (Discrete Particle Model)).

L'approche Lagrangienne, en prenant en compte les particules discrètes, est plus précise que l'approche Eulerienne, notamment pour le traitement des collisions entre les particules ou les rebonds contre les parois. Elle ne nécessite que très peu d'hypothèses de modélisation. Associée à une résolution de fluide par LES, on la qualifie souvent d'expérience numérique [290]. Cependant cette méthode est lourde à mettre en place, est limitée par les capacités de calcul des ordinateurs, en termes de temps de calcul et de taille de mémoire. Elle est généralement inapplicable à l'étude des cas industriels [290].

### 3.1.4 L'approche Euler / Euler

Dans l'approche Eulérienne, ou approche à deux fluides, les deux phases sont traitées comme des milieux continus qui s'interpénètrent. Cette méthode consiste à résoudre directement les équations sur les grandeurs moyennes de la phase dispersée (concentration, vitesse, agitation) qui sont couplées aux équations moyennées de fluide par l'intermédiaire des termes de transferts aux interfaces. Pour obtenir les équations moyennes, on applique un traitement statistique aux équations locales instantanées monophasiques de chaque phase. En contrepartie de la simplicité du traitement, cette formulation en grandeurs moyennées s'accompagne de la perte de l'information sur la turbulence et au niveau des termes d'échanges interfaciaux. Il faut mettre en oeuvre les modèles de fermeture et les lois de comportement spécifiques.

On distingue deux méthodes récentes pour la modélisation Eulérienne de la phase dispersée. La première méthode est classique, basée sur la dérivation des équations du modèle à deux fluides, et applicable sur tout type de configuration [85, 187, 98, 110, 270, 300]. Les équations pour la phase dispersée sont écrites de manière similaire aux équations de la phase continue. La seconde méthode s'appuie sur le formalisme de la théorie cinétique des gaz, dans le cas des écoulements gaz - particules. Elle est fondée sur la forte analogie entre le mouvement des particules dans un écoulement diphasique turbulent et celui des molécules de gaz à l'échelle microscopique. Elle permet de tenir compte des collisions entre les particules, mais ne traite généralement pas l'interaction des particules avec la turbulence [245, 190]. Plus récemment, plusieurs auteurs [87, 225, 300, 363] ont cherché à inclure dans ce type d'approche l'interaction des particules avec la turbulence. Cette méthode s'appuie sur le traitement des particules dans un cadre similaire à celui de la théorie cinétique des gaz, en introduisant une fonction de distribution des vitesses des particules.

Les équations aux grandeurs moyennes sont pratiquement identiques ou au moins équivalentes, d'une approche à l'autre, mais les différences importantes apparaissent lors de la modélisation des termes de transfert entre les phases. Pour les écoulements turbulents diphasiques gaz-solides, on note principalement deux types d'approche pour la modélisation du mouvement fluctuant des particules :

- Le modèle de fermeture basé sur l'équilibre local, en supposant que les particules sont localement entraînées par la turbulence du fluide. Pour les écoulements dilués tels que les colonnes à bulles, il existe le modèle d'Elghobashi et al. (1983) [110], basé sur la théorie de Tchen (1947) [317].
- Les approches proposées par Derevich (1991) [87], Louge et al. (1991) [225], Simonin (1991) [300] et Zaichik (1991) [363] utilisent les équations de transport des certains moments des fluctuations de vitesses des particules. Ces équations permettent de tenir compte de l'influence des transports moyen et turbulent, de la production par les gradients de vitesse moyenne des particules et, dans certaines approches des collisions entre les particules.

Dans la plupart des modèles de milieux continus (Euler) récents, les relations constitutives selon la théorie cinétique des flux granulaires sont incluses dans le modèle d'interaction. Cette théorie est essentiellement une extension de la théorie cinétique des gaz classique [57] pour les flux de particules denses qui prend en compte les collisions entre particules

non idéales et la trainée gaz-particules.

L'approche Eulerienne est plus aisée à mettre en place par le temps de calcul mais les modèles sont plus complexes à identifier et à formaliser numériquement, contrairement à l'approche Lagrangienne, elle peut être utilisée sur tout type d'écoulement, sur toutes les géométries. Ce modèle à deux fluides est essentiellement utilisé pour les cas industriels. Néanmoins, la difficulté principale réside dans les lois de fermetures qui restent encore à valider et à améliorer.[290].

### 3.1.5 L'approche Euler / DEM

La Méthode à Éléments Discrets (DEM) [73] est un modèle intermédiaire entre les approches eulérienne et lagrangienne. Des éléments distincts («paquets») en interaction par des lois de contact ou de cohésion, chacun représentant un ensemble de particules, sont utilisés. Les éléments discrets sont indéformables mais peuvent s'interpénétrer et la condition de contact s'exprime par le biais d'une constante de raideur équivalente.

On applique un bilan de force sur chaque "paquet" traité de manière lagrangienne. Ce paquet représentatif d'un ensemble de particules plus petites, et se mettra en mouvement en prenant en compte les interactions gaz-particules à partir du bilan de quantité de mouvement appliqué à la taille de la particule,  $d_p$ , et non à la taille du paquet. Les collisions peuvent être modélisées en utilisant un modèle de sphère dure ou de sphère molle.

Dans le domaine de la simulation d'écoulement granulaire, deux méthodologies existent pour la modélisation de contact des particules : une approche de sphère dure et une approche de sphère molle. Dans le premier cas, les collisions sont modélisées par des processus instantanés binaires, il n'est donc pas possible de prendre en compte plusieurs contacts interparticulaires ( $< 2$  particules). Les propriétés des particules après collision sont liées aux propriétés des particules avant collision en faisant le bilan de quantité de mouvement et d'énergie. Plusieurs exemples d'applications de l'approche de sphère dure existent dans la littérature (Campbell et Brennen, 1984 [50], Hoomans et al, 1996 [175]. Kuipers et Li, 2003 [218]). Cependant, le concept de collision binaire limite l'application de la méthode à des systèmes dans lesquels les collisions multiples simultanées sont très peu susceptibles de se produire, c'est-à-dire dans les systèmes dilués.

Le modèle de sphère molle, permet des contacts simultanés entre plusieurs particules ( $> 2$  particules). Les forces sont calculées sur la base du (petit) chevauchement entre les particules et permettent une intégration directe du déplacement des particules sur la base des forces de contact ; c'est-à-dire que les particules peuvent s'interpénétrer, et la "déformation" correspondra à la réponse de la force de répulsion entre particules.

Ce modèle permet non seulement la simulation de la dynamique collisionnelle comprenant des contacts multiples de particules, mais aussi conduit à une description physique correcte des systèmes de particules statiques. L'avantage de la DEM réside dans le suivi de chaque paquet permettant d'être à la fois plus précis et détaillé que des approches Euler-Euler sur la structure et la dynamique des écoulements. Le traitement par «paquet» des collisions permet de réduire considérablement leur nombre et donc la consommation de ressources informatiques. Néanmoins, il faut prendre en compte un certain nombre de paquets pour

pouvoir être statistiquement représentatif d'un écoulement physique au travers d'un compromis entre taille et nombre de paquets (soit le nombre de particules par paquet). La méthode des éléments discrets (DEM) apparaît donc comme une alternative prometteuse.

L'utilisation de la DEM pour les applications de gazéification en lit fluidisé dense est encore émergente et l'influence des paramètres numériques à implémenter dans la simulation sont encore mal connus. De même, les données expérimentales, en terme de propriétés utiles pour la mise en place de simulations quantitatives, sont encore très limitées. Un travail important de validation et de vérification de la cohérence du modèle DEM est encore nécessaire avant de pouvoir concevoir son application dans le contexte industriel de manière fiable et quantitative.

### **3.1.6 Limites et enjeux de la modélisation de la gazéification en lit fluidisé dense**

Les modèles de particules discrètes (description lagrangienne des particules), n'ont pas besoin d'équations de fermeture supplémentaires, car le mouvement de chaque particule est calculé individuellement, en prenant en compte les collisions et les forces externes agissant directement sur les particules. Cependant, le nombre de particules que ces modèles peuvent gérer (en général moins de  $10^6$ ) est de plusieurs ordres de grandeur inférieurs à celui rencontré dans la plupart des cas (industriels) lits fluidisés.

Par conséquent, les modèles de continuum constituent un choix plus naturel pour la modélisation hydrodynamique des systèmes à grande échelle de l'ingénierie, alors que les modèles de particules discrètes peuvent être appliqués comme un outil de recherche utile pour vérifier et développer des lois de fermeture pour ces modèles de continuum.

Étant donné que les modèles à éléments discrets (Lagrange, DEM) décrivent le mouvement de particules de manière plus détaillée, ils devraient être mieux adaptés pour décrire finement la dynamique des lits. Toutefois, une comparaison directe entre les deux types de modèles et expériences n'a pas été faite jusqu'à présent. C'est principalement parce que le grand nombre de particules qui est nécessaire pour justifier l'application de l'approche de continuum et le nombre limité de particules qui peuvent être traitées par des modèles d'éléments discrets sur l'autre.

D'autres complications sont causées par le fait qu'une comparaison rigoureuse ne peut être faite que si le modèle à éléments discrets représente le mouvement en trois dimensions des particules, car la modélisation bidimensionnelle de la dynamique de collision est trop restrictive [174].

Les deux types de modèles lagrangiens ont révélé une grande sensibilité de la dynamique globale de lit pour les paramètres de collision des particules [175, 145]. Les paramètres de collision peuvent être mesurés expérimentalement [120, 34, 210, 199], ils ne sont malheureusement guère rapportés pour des expériences de fluidisation dans la littérature comme nous le verrons dans le chapitre suivant.

### 3.1. Modélisation des écoulements gaz-particules : panorama

Tableau 3.1 – Comparaison des différentes approches utilisées pour la simulation des écoulements gaz-particules.

Approches	Définition	Avantages	Inconvénients
DNS	Équations turbulence résolues en tous points du domaine et autour de chaque inclusion.	Nombre d'hypothèses réduit au minimum.	Coût de calcul important. Limité à peu de particules (quelques centaines).
Lagrangienne déterministe	Résolution des équations de Navier-Stokes sur une grille eulérienne pour le fluide non perturbé par les particules (DNS ou LES). Résolution PFD pour chaque particule. Suivi évolutions lagrangiennes dynamique de chaque particule.	Nombre d'hypothèses très réduit. Comportement réaliste des particules.	Coût de calcul important réservé à des configurations académiques.
Lagrangienne stochastique	Description statistique lagrangienne de l'écoulement gaz-particules. Résolution des équations de transport de la PDF de vitesse des particules.	Moins coûteuse que l'approche Euler-Lagrange.	Coût de calcul qui peut être important sur des géométries complexes.
Eulérienne	Calcul des équations de transport pour les premiers moments des PDF des particules (nombre de particules, vitesse moyenne de translation, température moyenne, fluctuations d'énergie cinétique...). Couplage direct avec les équations RANS du fluide modifiée par la présence des particules.	Très efficace pour les écoulements diphasiques denses. Peu coûteux en temps de calcul, modélisation aux échelles industrielles possibles.	Récemment implanté dans les codes CFD (Ansys Fluent, Open FOAM,...). Difficile d'implanter des phénomènes physiques locaux complexes entre les particules. Modélisation effet de concentration préférentielle, interaction particules-particules en écoulements denses (modèle frictionnel), friction particules-paroi.
Bulles-Émulsions	Écoulement 1D composés de 2 phases : Émulsion et Bulles. Chaque phase se distingue par un bilan d'échange de matière (gaz). La phase d'émulsion est constituée d'un mélange homogène de gaz-solides réactifs et considérée comme thermiquement homogène. La phase gazeuse est constituée de gaz uniquement dont la croissance et la distribution des tailles de bulles sont régies par des corrélations 1D.	Très peu coûteux en temps de calcul. Permet de dimensionner des cas à grande échelle.	Approche approximative et "idéale" d'un lit fluidisé réactif, ne permet pas un suivi fin d'un écoulement gaz-particules (ne peut pas prédire des zones de points chauds ou froids dans le lit par exemple).
DEM	Paquets de particules suivis de manière lagrangienne. Réduction du nombre de collision à traiter par rapport à la méthode lagrangienne. Fluide résolu en Euler. Interaction particule-gaz modélisé par PDF, et donc mieux résolu qu'en Euler-Euler. Moins de lois de fermeture. Constitue un intermédiaire entre l'approche eulérienne et lagrangienne.	Adaptable pour une grande variété de situations d'écoulement et mécanique granulaires (poudres adhésives, les flux granulaires, et les massifs rocheux fracturés...). Étude plus détaillée des micro-dynamiques des flux de particules. Expériences numériques possibles (Exemple : les réseaux de force formé dans un milieu granulaire peuvent être visualisés à l'aide de DEM; ces mesures sont presque impossibles dans des expériences avec de petits et de nombreuses particules).	Le nombre maximum de particules et la durée d'une simulation virtuelle est limitée par la puissance de calcul. Flux typiques contiennent des milliards de particules.

### 3.1.7 Les verrous de la simulation

Les lits fluidisés gaz-solides sont utilisés dans de nombreux procédés industriels notamment dans le domaine de la transformation thermo-chimique de la biomasse (pyrolyse et gazéification). Ce procédé fait intervenir des matériaux de nature, de forme et de taille différentes. Les particules de biomasse de quelques millimètres de taille sont difficilement fluidisables ou leur fluidisation nécessite des vitesses de gaz très élevées. C'est pourquoi, la biomasse est introduite en continue au sein des réacteurs à lits fluidisés contenant un "media" ayant de bonnes propriétés de fluidisation. Au sein de ce réacteur, des phénomènes de mélange et de ségrégation peuvent favoriser ou limiter le procédé réactionnel à différents niveaux tels que les échanges thermiques entre le "media" et les particules réactives, les débits de circulation et la localisation des zones réactives [88].

Les phénomènes de mélange et de ségrégation des particules de biomasse et de "media" dans le lit ont donc une importance primordiale puisqu'ils sont responsables du bon ou mauvais fonctionnement des réacteurs.

De nombreux outils et méthodes ont été développés afin de simuler des écoulements gaz-particules réactifs en lits fluidisés (Tableau 3.1). Ces outils traitent l'écoulement à différentes échelles, de l'inclusion isolée (DNS) à l'ensemble du réacteur (modèle 1D bulle-émulsion), et ont donc des objectifs différents. Dans chacune de ces approches, plus le nombre d'hypothèses et de modèles est réduit, plus la simulation sera précise à de petites échelles au détriment du temps de calcul. Il est par exemple inenvisageable de dimensionner un réacteur de gazéification avec une approche DNS. Actuellement, l'approche locale la plus utilisée en simulation numérique 3D est l'approche Euler-Euler ou n-fluide. Toutefois, cette approche repose sur de nombreux modèles issus de simulations à plus petites échelles notamment sur les interactions particules-particules et particules-parois.

Les interactions collisionnelles particules-particules, et particules-parois (car la biomasse est difficilement fluidisable) sont à l'origine de la ségrégation entre la biomasse et le sable inerte. Pour cette raison, la modélisation des collisions [123] est très importante car elle régit le mélange et la fluidisation des particules de biomasse dans le lit de sable. Ainsi, la méthode DEM se positionne comme un intermédiaire entre l'approche Lagrangienne, qui tient compte de tous les contacts interparticulaires et particules-parois sans hypothèses, et l'approche Eulérienne qui nécessite des lois statistiques pour traiter les collisions. L'approche DEM a pour avantage de restreindre le nombre de collisions, en considérant le diamètre du paquet ( $> 2$  à  $3 d_{p,media}$ ) pour le traitement des chocs interparticulaires et particules-parois, et tient compte de tous les contacts dus aux collisions. La DEM devrait donc mieux simuler l'écoulement gaz-particules que l'approche Eulérienne, en se basant sur une approche Lagrangienne "moyennée", car il faut un nombre de particules relativement important pour pouvoir être représentatif de la dynamique correcte d'un lit fluidisé dense.

À cela s'ajoute les transferts thermiques (entre "media", biomasse et gaz), et les transferts de matières avec les gaz formés issus de la pyro-gazéification, qui peuvent influencer sur la structure dynamique du lit suivant le positionnement des particules réactives. La difficulté majeure dans ce type de simulation est de pouvoir mettre en place plusieurs réactions chimiques en parallèle, dépendantes les unes des autres, mais aussi des échanges thermiques produits ou nécessaires aux réactions. La DEM répond à ces critères avec la possibilité d'y intégrer des réactions homogènes et hétérogènes en parallèle dont les échanges thermiques sont décrits par l'enthalpie de réaction. Néanmoins, le maillage et le pas de temps nécessaires à la bonne résolution de ces bilans de matière et d'énergie doivent être adaptés

suivant les vitesses de réactions, pouvant engendrer des dégagements gazeux modifiant la structure hydrodynamique du lit.

La principale difficulté de l'approche DEM est d'obtenir tous les paramètres nécessaires aux différentes phases, dont les propriétés sont décrites à l'échelle de la particule, et donc intrinsèque et propre à chaque matériau étudié. Dans la section qui suit, nous définissons et introduisons la formulation et les paramètres nécessaires à la modélisation DEM pour la simulation de la gazéification en lit fluidisé dense.

## 3.2 Description de l'approche DEM

### 3.2.1 Modèle mathématique de la phase continue

La phase gazeuse est modélisée comme une phase continue, qui peut être décrite par un ensemble de volumes moyennés [209] :

- équation de conservation de la masse :

$$\frac{\partial \alpha_g \rho_g}{\partial t} + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{u}_g) = \sum_{p=1}^n (m_{pg} - m_{gp}) = 0 \quad (3.1)$$

Avec  $\vec{u}_g$  la vitesse de la phase gazeuse en  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $t$  le temps en s,  $\alpha_g$  la fraction volumique du gaz,  $\rho_g$  la masse volumique du gaz en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $m_{pg}$  et  $m_{gp}$  les transferts de masse entre la phase solide (particules) et la phase gazeuse en  $\text{kg.s}^{-1}$ .

- équation de conservation de la quantité de mouvement :

$$\begin{aligned} \frac{\partial \alpha_g \rho_g \vec{u}_g}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{u}_g \vec{u}_g) = & -\alpha_g \vec{\nabla} P + \nabla \cdot (\alpha_g \overline{\overline{\tau}}_g) + \alpha_g \rho_g \vec{g} + \sum_{p=1}^n F_D (\vec{u}_p - \vec{u}_g) + \\ & \sum_{p=1}^n (m_{pg} \vec{u}_{pg} - m_{gp} \vec{u}_{gp}) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Avec :  $\overline{\overline{\tau}}_g = \alpha_g \mu_g (\nabla \vec{u}_g + \nabla \vec{u}_g^T) + \alpha_g (\lambda_g - \frac{2}{3} \mu_g) \nabla \cdot \vec{u}_g \overline{\overline{I}}$ ;  $F_D = \frac{18 \mu_g C_D Re_p}{24 \rho_p d_p^2}$  et  $Re_p = \frac{\rho_g d_p |\vec{u}_p - \vec{u}_g|}{\mu_g}$ ;  $\rho_g$  étant la masse volumique du gaz en  $\text{kg.m}^{-3}$ ,  $\mu_g$  la viscosité dynamique du gaz en Pa.s,  $C_D$  le coefficient de traînée,  $\overline{\overline{\tau}}_g$  désigne le tenseur des contraintes de la phase gazeuse en  $\text{N.m}^{-2}$  [176],  $P$  la pression en Pa,  $\vec{g}$  la gravité en  $\text{m.s}^{-2}$ ,  $\vec{u}_p$  la vitesse de la phase solide en  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $F_D$  le coefficient d'échange à l'interface de quantité de mouvement entre les phases gazeuse et solide en  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

Le mouvement du gaz influe sur le déplacement des particules par l'intermédiaire de la force de traînée, mais également les particules influencent le profil de vitesse de la phase gazeuse via leur fraction volumique. Cet effet [176] est décrit par le coefficient de transfert de quantité de mouvement entre les deux phases  $F_D$ .

### 3.2.2 Modèle mathématique de la phase discrète

#### Le mouvement des particules

L'approche DEM consiste à regrouper un ensemble de particules de mêmes propriétés physiques (taille, masse volumique) dans un paquet afin de limiter le nombre d'équations à traiter. Ces paquets de particules sont assimilés à des points matériels, régis par l'équation du mouvement d'une particule : le principe fondamental de la dynamique est écrit pour chaque paquet et permet d'obtenir une équation de trajectoire par paquet. Au niveau des forces prises en compte, la difficulté réside dans le fait que certaines devront être écrites à l'échelle du paquet (comme les forces collisions entre paquets), alors que d'autres devront être écrites à l'échelle de la particule composant le paquet : par exemple, dans les forces de traînée et gravitationnelles, ce sont la surface et la masse d'une particule du paquet qui interviennent.

$$\dot{u} = \frac{1}{m_p} \sum_i F_i \text{ avec : } \sum_i F_i = F_d + F_g + F_c \quad (3.3)$$

Avec :  $m_p$ , la masse d'une particule, la force de traînée  $F_d$  appliquée à la surface de la particule composant le paquet, la force gravitationnelle  $F_g$  appliquée à la masse d'une particule composant le paquet, et la force de collisions entre paquets  $F_c$ . Selon Sommerfeld (2000) [304], ce sont les forces dominantes dans les conditions de ce travail. Ceci est également confirmé par une étude sur les forces relatives agissant sur les particules dans un lit fluidisé par Zhong et al. (2006) [367]. Dans ce travail, Zhong et al. (2006) ont montré que la traînée, les contacts interparticulaires, les forces gravitationnelles sont les forces dominantes dans des lits fluidisés denses.

Au final, Le paquet peut être considéré comme une particule géante dont le volume est celui de l'ensemble des particules le composant, mais dont la masse et la surface vue par le fluide sont celles d'une particule qui le compose.

#### Le modèle de collision

En adoptant le modèle de sphère molle, les collisions multi-particulaires peuvent être traitées au prix d'un temps de calcul élevé. Le contact est modélisé par un système mécanique, basé sur un modèle linéaire à un ou plusieurs ressorts amortis. Une des premières études menées il y a une vingtaine d'années en DEM par Tsuji et al. [326] a montré la consistance du modèle de sphère molle pour la simulation 2D d'un lit fluidisé. Le modèle DEM a déjà été utilisé et a démontré une certaine cohérence pour différents processus d'écoulements granulaires [326].

Goldschmidt et al. [145] ont démontré que l'hydrodynamique de lits fluidisés denses dépend fortement de la quantité d'énergie dissipée dans les chocs interparticulaires. La simulation correcte de ce type d'interactions ne peut être faite que lorsque les paramètres de collision des particules sont bien renseignés ; il y a donc un grand besoin d'obtenir au préalable des mesures expérimentales afin de déduire les différentes propriétés des particules étudiées. Le modèle de sphères molles permet la simulation de la dynamique collisionnelle comprenant des contacts multiples de particules, et conduit à une description physique correcte de la

dynamique des systèmes de particules. Néanmoins, la majorité des lois de forces existantes nécessitent des données qui ne peuvent être mesurées directement (constante de ressort, coefficient d'amortissement, etc.).

Bien que le modèle de la force de contact le plus communément utilisé soit le système linéaire du ressort amorti avec friction, il en existe d'autres plus détaillés, utilisant la théorie de Hertz pour déduire la force de contact dans la direction normale [170] et celui de Mindlin and Deresiewicz (1953) [239] dans la direction tangentielle. Ces derniers ont été utilisés, à titre d'exemple, par Tsuji et al. (1992) [327], et par Vu-Quoc and Zhang (1999) [337]. Une comparaison à partir d'expériences menées par Di Renzo et Di Maio (2004) [97], ces derniers ont comparé des résultats de simulations pour différents modèles de collision :

- sphère molle : avec une approche de ressort linéaire amorti, ou en appliquant des déclinaisons des approches de Hertz ;
- le modèle de sphère dure.

Ceux-ci concluent que l'approche du ressort amorti semble la plus efficace, nous l'avons donc retenue dans ce travail.

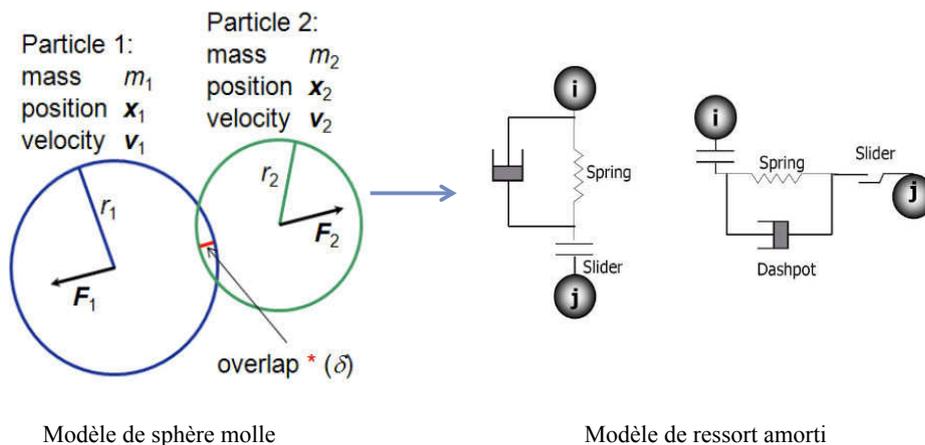


Figure 3.4 – Schémas du modèle de sphère molle permettant de traiter les collisions particule/particule et particule/parois en DEM.

Le principe des sphères molles est donc basé sur un système de constantes définies empiriquement, qui peuvent être adaptées pour se rapprocher au mieux du comportement réel des particules :

- Les coefficients de raideur  $k$  et d'amortissement  $\eta$  sont déterminés dans 2 directions : normale et tangentielle. Ces coefficients sont essentiellement fonction des phases solides entrant en collision.
- Le coefficient de friction  $\mu$  ne dépend que de la force normale.
- Le ressort permet le rebond entre les particules lors de la collision et l'amortisseur imite la dissipation de l'énergie cinétique due aux collisions inélastiques.

- Il existe une relation entre le coefficient d'amortissement et le coefficient de restitution ( $\eta$  : facteur de dissipation de la vitesse), principale donnée traduisant le rebond à la paroi.

Les forces de contact dans la direction normale  $F_{n,ij}$  et dans la direction tangentielle  $F_{t,ij}$  agissant sur une particule  $i$  entrant en contact avec une particule  $j$  sont prises en compte de la manière suivante :

$$F_{n,ij} = -k_n \delta_{n,ij} - \eta_n u_{n,ij} \quad (3.4)$$

Avec  $\delta_n = 0,5(d_i + d_j) - (X_i - X_j)$ ;  $d_i$  et  $d_j$  étant les diamètres des particules  $i$  et  $j$ , et  $X_i = (x_i, y_i, z_i)$ ,  $X_j = (x_j, y_j, z_j)$  correspondant aux positions des particules  $i$  et  $j$  (en coordonnées cartésiennes);  $u_{n,ij} = \vec{u}_{ij} \cdot \vec{n}_{ij}$ , la composante normale de la vitesse relative de contact entre particules;  $\vec{n}_{ij}$  étant le vecteur normal unitaire.

$$F_{t,ij} = -k_t \delta_{t,ij} - \eta_t u_{t,ij} \quad (3.5)$$

Avec  $u_{t,ij} = \vec{u}_{ij} \cdot \vec{t}_{ij}$ , la composante tangentielle de la vitesse relative de contact entre particules;  $\vec{t}_{ij}$  étant le vecteur tangentiel unitaire.

La force de friction de Coulomb entre deux particules a lieu si la condition suivante est respectée :  $|F_{t,ij}| > \mu |F_{n,ij}|$ ; cette force, dépendante de la force normale, est appliquée à la force tangentielle telle que :

$$F_{t,ij} = -\mu F_{n,ij} \quad (3.6)$$

Avec  $\mu$  le coefficient de friction.

La constante normale de raideur du ressort  $k_n$  et le coefficient d'amortissement normal  $\eta_n$  (paramètre de collision entre les particules  $i$  et  $j$  appartenant à la phase solide) sont calculés en appliquant la deuxième loi de Newton dans la direction normale par intégration des forces de contact normales. Avec des conditions initiales  $\delta_n(0) = 0$  et  $u_{n,ij}(0) = u_{ini}$ , l'équation (3.3) possède une solution analytique pour le chevauchement normale qui permet de déterminer le coefficient de restitution normal, et la durée de temps de contact lors de la collision,  $t = t_{coll}$ . Par conséquent, considérant  $\delta_n = 0$  à  $t = t_{coll}$  et  $u_{n,ij}(t_{coll}) = -e \cdot u_{ini}$ , les quantités  $e$  et  $t_{coll}$  sont données par :

$$e = \exp\left(-\frac{\eta_n}{2m_p} t_{coll}\right) \quad (3.7)$$

$$t_{coll} = \pi \left( \frac{k_n}{m_p} - \frac{\eta_n^2}{4m_p^2} \right)^{-1/2} \quad (3.8)$$

À partir de ces équations, nous pouvons déduire les relations sur  $k_n$  et  $\eta_n$  suivantes :

$$k_n = \frac{m_p}{t_{coll}^2} \left( \ln^2(e) + \pi^2 \right) \quad (3.9)$$

$$\eta_n = -2\sqrt{m_p \cdot k_n} \frac{\ln(e)}{\sqrt{\ln^2(e) + \pi^2}} \quad (3.10)$$

Si les valeurs de  $e$  et  $t_{coll}$  sont connues par des mesures expérimentales, les quantités  $k_n$  et  $\eta_n$  peuvent être déterminées par les Équations. (3.9) et s. (3.10), respectivement [308, 294]. De même pour le coefficient de friction qui a été déterminé par les travaux expérimentaux de Kharaz et al. [200] pour un type de particules. Habituellement, dans les simulations numériques, nous avons seulement la valeur pour  $e$ , nous avons donc besoin d'une procédure pour estimer la valeur de  $k_n$ . Sun et al. [311] indiquent que la valeur de la constante de raideur devrait être suffisamment grande pour éviter l'interpénétration des particules, mais pas trop importante car cela exigerait un pas de temps excessivement petit pour les simulations. Navarro utilise la valeur déterminée par Shäfer et al. [294] du coefficient de raideur du ressort dans la direction tangentielle supposée égale au deux septième de la raideur dans la direction normale (c'est-à-dire  $k_t = 2/7k_n$ ) pour la simulation d'un lit fluidisé par la méthode DEM à l'aide du code Mfix. Il utilise également une valeur du coefficient d'amortissement tangentiel égale à la moitié du coefficient dans la direction normale (c'est-à-dire  $\eta_t = 0,5\eta_n$ ) en se basant sur les travaux de Silbert et al. [298, 299], qui ont déterminé cette valeur à partir d'une étude rhéologique d'un écoulement granulaire sur un plan incliné.

Finalement, nous pouvons déduire que les paramètres, intrinsèques au matériau utilisé, nécessaires à la simulation d'un lit fluidisé dense via l'approche DEM sont :  $\rho_p, d_p, t_{coll}, k_n, k_t, \eta_n, \eta_t$ . Nous verrons dans le chapitre qui suit, quels sont également les conditions à respecter pour la convergence du système.

La méthode décrite par Tsuji et al. (1993) [326] considère seulement l'effet du pas de temps dans la dissipation d'énergie. Suivant l'étude menée par Malone et Xu (2008)[228], la vitesse à laquelle l'énergie est dissipée dans un modèle ressort-amortisseur dépend fortement de la valeur du coefficient d'amortissement. L'importance de la conservation de l'énergie du système dans une simulation dynamique moléculaire est soulignée par Allen et Tildesley (1989) [18]. Une fois qu'un intervalle de temps approprié est trouvé, le coefficient d'amortissement peut être choisi pour correspondre le comportement du modèle à celle d'un véritable système. Et, suivant une étude faite par Moysey et al. [248], l'influence du coefficient de friction sur la dynamique d'un lit fluidisé devient prépondérant lorsque  $\mu > 0,5$ . D'autres auteurs, comme par exemple Mullet et al. (2009) [249], semblent soutenir que ce coefficient n'a pas d'effet significatif sur l'hydrodynamique. De plus, dans la majorité des études, ce coefficient n'est pas pris en compte.

De même dans notre étude, et pour simplifier le modèle collisionnel, nous avons arbitrairement choisi de ne traiter que les forces normales, régis par les coefficients d'amortissement et la constante de raideur entre particules.

### 3.3 Synthèse sur l'état de l'art sur la simulation de gazéification en lit fluidisé dense

Nous résumons dans le Tableau 3.2 les différentes études bibliographiques menées en fonction des principales caractéristiques du lit fluidisé, à savoir la taille du lit simulé et l'approche utilisée, ainsi que le type de modélisation employée (1D, 2D ou 3D). Les principaux codes CFD (Computational Fluid Dynamics) utilisés dans la littérature pour la simulation de lit fluidisé dense y sont également référencés, appliqués ou pas à la gazéification de la biomasse, tels que : Mfix, Neptune CFD, Ansys Fluent et Openfoam. Il existe d'autres codes CFD, moins utilisés dans notre cas tels que : Starccm + et Comsol.

Il n'y a encore que très peu de simulations 3D. On commence à les voir apparaître depuis les cinq dernières années, mais uniquement sur la résolution des écoulements hydrodynamiques non réactifs en Euler-Euler seulement, et quasiment rien en DEM. Alors que cette dernière existe depuis les années 80, lors de son apparition, elle a été étudiée uniquement pour des systèmes sans couplage avec la phase gazeuse. Depuis, elle n'est et n'a été que très peu utilisée au cours de ces vingt dernières années, et le couplage avec la phase gazeuse est très récent dû au regain d'intérêt pour les lits fluidisés denses et leur application dans les modèles CFD. Ceci met en évidence la difficulté de trouver les paramètres nécessaires à cette méthode de résolution, qui implique des études expérimentales au préalable pour la mise en place du modèle. De plus, les deux types de modèles de collision à sphères molles et dures ont révélé une grande sensibilité aux paramètres intrinsèques caractérisant la phase discrète, décrivant des dynamiques globales de lits bien différentes [158, 51]. Bien qu'un certain nombre d'études aient pu mesurer les paramètres de collision [226, 107, 174, 175], elles ne sont guère rapportées pour des expériences de fluidisation dans la littérature.

De plus, il n'est pas toujours possible de faire des expériences suivant les cas étudiés, d'autant plus que les échelles ne sont pas respectées par rapport à l'application d'ordre général (système étudié à l'échelle de laboratoire, application à l'échelle industrielle). Nous soulignons que la méthode DEM est toujours en phase d'élaboration en terme de représentativité à différentes échelles.

La majorité des études en simulation numérique de lit fluidisé dense sont effectuées en 2D, via l'approche Euler-Euler car elle permet un gain de temps de calcul considérable par rapport aux méthodes de suivi de particules et donnent des résultats probants pour des profils globaux (vitesses, concentrations, composés gazeux etc.). Néanmoins, la difficulté de l'approche Euler-Euler réside dans la définition des lois de fermetures pour l'aspect du traitement des collisions particules-particules et particules-parois. De plus, lors des réactions chimiques, si nous voulons suivre l'évolution du diamètre et de la densité des particules, indépendamment les unes des autres, et afin d'en déduire l'interaction avec la dynamique globale du lit de particules inertes, l'approche Euler-Euler ne semble pas appropriée. Cependant, même en eulérien, nous trouvons encore peu d'études de simulation qui traite de la gazéification en lit fluidisé dense. Ce qui tend à prouver la complexité de ces phénomènes à étudier et à mettre en place dans les modèles.

Les études 1D, via l'approche bulles-émulsion, se révèlent assez efficaces pour le dimensionnement de procédé, à des échelles de laboratoires et industrielles mais ne permettent pas d'identifier la structure de l'écoulement pour notamment connaître le positionnement des particules de biomasse (réactives) par rapport au "media". En effet, cette dernière donnée est importante car elle permet d'identifier les solutions possibles au bon mélange entre les particules mais également permet d'éviter que les particules ne prennent des chemins "préférentiels" lors de la fluidisation.

C'est donc pour toutes ces raisons que nous avons choisi d'utiliser l'approche DEM qui constitue une approche intermédiaire entre le modèle Lagrangien et Eulérien.

Dans l'article de Herzog et al. [171] est présentée une étude comparative entre trois logiciels de CFD (OpenFoam, Mfix et Ansys Fluent). Il conclut que les logiciels donnant les résultats les plus proches des mesures expérimentales (profils de taux de vide sur une section moyennés dans le temps) sont Ansys Fluent et Mfix. L'utilisation de logiciel CFD se répand de plus en plus dans la recherche avec le développement des super-calculateurs, qui permettent d'étudier des phénomènes à différentes échelles, et de prévoir des dynamiques afin d'en déduire les caractéristiques principales.

### 3.3. Synthèse sur l'état de l'art sur la simulation de gazéification en lit fluidisé dense

Tableau 3.2 – État de l'art sur la simulation de lit fluidisé dense réactif (ou pas). H : hauteur, L : largeur, P : profondeur

Références bibliographiques	Réactions chimiques	Approches	Géométrie : H * L * P (cm)	hauteur du lit ou nombre de particules	Dimen-sions	Code de calcul
Goldschmidt et al. (2002) [143]	-	Lagrangien (sphère dure)	45 * 15 * 1,5	15cm	2D	-
Oevermann et al. (2009) [258]	pyro-gazéification	DEM (sphère molle)	100 * 9,5 * 0,4	50cm	2D	Openfoam
Navarro et Meire (2013) [253]	-	DEM (sphère molle)	12 * 4,4 * 1	92240 ( $d_p=1,2\text{mm}$ )	3D	Mfix
Lathouwers et Bellan (2001) [213]	pyro	Eulérien (mixture)	55 * 10	16,3cm	2D	-
Papadikis et al. (2010) [263]	pyro	Eulérien	10 * 4 (diamètre)	8cm	3D	Ansys Fluent
Rahel et al. (2012) [361]	-	Eulérien	70 * 20	25cm	2D	"fait maison"
Xue et al. (2011) [354]	pyro	Eulérien	35 * 4	7cm	2D	Ansys Fluent
Chang et al. (2012) [56]	-	Eulérien	60 * 35	30cm	2D	Ansys Fluent
Herzog et al. (2012) [171]	-	Eulérien	100 * 28	40cm	2D	Ansys Fluent, Openfoam, Mfix
Kaushal et al. (2010) [193]	pyro-gazéification	Bulles Émulsions	600 * 15 (diamètre)	215cm	1D	-
Gerber et al. (2010) [136]	pyro-gazéification	Eulérien	110 * 13,4	60cm	2D	Mfix
Yu et al. (2007) [360]	pyro-gazéification	Eulérien	200 * 22	100cm	2D	-
Nikoo et al. (2008) [255]	pyro-gaéification	Bulles Émulsion	200 * 4	140cm	1D	Aspen Plus
Wang et al. (2009) [341]	pyro-gazéification	Eulérien	200 * 22 (diamètre)	100cm	3D	-
Chalermnsinuwana et al. (2011) [54]	-	Eulérien	128 * 30 * 5	24cm	2D-3D	Ansys Fluent
Xue et Fox (2014) [353]	pyro-gazéification	Eulérien	34 * 4	10,6cm	2D	Mfix
Fotovat et al. (soumis) [123]	-	Eulérien	60 * 15 (diamètre)	23cm	3D	Neptune CFD
Li et al. (2010) [219]	-	Eulérien	70 * 30 * 1,5	30cm	3D	Mfix
D. Lathouwers, et J. Bellan (2001) [213]	pyrolyse	Eulérien	55 * 10	16,3cm	2D	

Or, comme nous pouvons le constater, il en existe plusieurs, et la différence entre les logiciels n'est pas si évidente. Il faut pouvoir tester chacun des logiciels pour un cas de référence dont les résultats attendus sont connus pour un système de données (vitesse des particules, taux de présence, vitesse du gaz etc...), via des mesures expérimentales fiables et locales, afin d'en déduire des résultats de comparaison valides.

Dans la prochaine section, nous expliquons les critères que nous avons mis en place pour

pouvoir choisir le logiciel de simulation adéquat.

### **3.4 Mise en oeuvre et facilité d'utilisation des codes commerciaux et libres**

Nous avons dénombré au total une cinquantaine de logiciels réputés capables de simuler les phénomènes d'écoulement diphasique, comme par exemple : Fidap, Flow3D, CFX, Phoenix, Telemac, Tabs, ISAAC, Neptune etc. Pour pouvoir faire le tri, nous nous sommes basés sur plusieurs critères appliqués à notre cas. Le code de calcul doit permettre de :

- traiter des écoulements multiphasiques et bi-solides (pour notre cas : gaz et deux phases solides) ;
- coupler les transferts thermiques ;
- d'intégrer des réactions chimiques afin de simuler la gazéification de la biomasse (couplage avec le transfert de masse) ;
- de modéliser un lit fluidisé dense, qui a la particularité d'avoir un taux de présence de particules élevé, dont les collisions régissent l'écoulement. Il faut donc pouvoir modéliser ces collisions.

Lorsque tous ces critères sont respectés, il ne reste plus que très peu de logiciels capables de modéliser la gazéification en lit fluidisé dense (voir Tableau 3.3).

Globalement, les logiciels en open-source sont compliqués à utiliser mais permettent à tous les développeurs d'implanter des modèles physiques dans les codes de calcul. Ils sont souvent peu structurés, ce qui rend leur lecture difficile, et amplifie leur complexité. Si le post-traitement des données n'est pas intégré, celui-ci peut devenir très complexe, voire impossible pour les applications recherchées ici. Et, ce qu'il faut retenir c'est que les codes commerciaux ont été développés pour les industriels et ont donc étudiés à la fois pour pouvoir simuler des cas réels tout en étant simples à utiliser, de façon à ce que les personnes non issues de la recherche puissent également s'en servir. L'inconvénient majeur de ce type de logiciel, est qu'on ne puisse atteindre le code source pour vérifier leur structure et les modifier si besoin est.

Pour notre étude, nous en avons testé quelques uns, et plus particulièrement : Starccm+, Fluent, Mfix et Cmsol. Nous avons regroupé les résultats de ces tests dans le Tableau 3.4.

Starccm+ et Fluent semblent être les plus adaptés à notre cas. L'approche DEM nous intéressait particulièrement, et n'était pas utilisable (au début de ce travail) dans le code Starccm+ (version 7). Nous nous sommes donc orientés vers l'utilisation de Fluent (version 14.5) pour notre étude numérique que nous allons présenter dans les chapitres suivants.

Tableau 3.3 – Comparaison entre les logiciels commerciaux et en open-source.

Logiciels	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
<b>Open-source</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- codage direct dans un fichier de données source</li> <li>- sous système d'exploitation Linux</li> <li>- compilation à partir des fichiers : source, makefile et exécutable</li> <li>- coder par le biais de fonction pré-intégrée au code</li> <li>- faire ses propres fichiers de données</li> <li>- interface de post-traitement rarement intégrée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- gratuité</li> <li>- support technique sur réseau sociaux réactif</li> <li>- accès au code (pour modification des modèles) facile</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- nécessite une formation pour une prise en main plus rapide</li> <li>- compliqué à utiliser (pas d'interface graphique)</li> <li>- post-traitement des données peu développé</li> <li>- généralement assez lent en temps de calcul</li> <li>- parallélisation du code très compliquée si non intégrée</li> </ul>
<b>Commerciaux</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- adapté à plusieurs systèmes d'exploitation (Windows, Mac, Linux etc.)</li> <li>- on travaille que par le biais d'interfaces graphiques</li> <li>- possibilité de modifier les modèles en ajoutant des fonctions codées manuellement (en C, C++ ou fortran)</li> <li>- tableaux de propriétés pré-intégrés dans le logiciel</li> <li>- post-traitement pré-intégré</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- utilisation plus intuitive, simple</li> <li>- formation non nécessaire</li> <li>- suivi du calcul en instantané</li> <li>- post-traitement plus simple et mieux traité visuellement</li> <li>- rapide en temps de calcul</li> <li>- parallélisation généralement intégrée</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- onéreux</li> <li>- pas d'accès au code source</li> <li>- difficulté de mise en place de fonction pour modifier les modèles</li> <li>- support technique peu réactif</li> </ul>

Tableau 3.4 – Évaluation des essais effectués pour différents logiciels CFD pour la simulation de lit fluidisé dense. - - : mauvais ; + - : moyen ; + + : bon.

Logiciels	Caractéristiques	Interface graphique	Prise en main (utilisation)	Post traitement	Modification des modèles	Temps de calcul
Ansys Fluent	commercial, en volumes finis, structuré et non structuré	+ -	+ +	+ -	- -	+ +
Comsol	commercial, en éléments finis, structuré et non structuré	+ -	- -	+ -	- -	+ -
Mfix	open-source, en volumes finis, structuré seulement	- -	+ -	- -	+ -	- -
Starccm+	commercial, en volumes finis, structuré et non structuré	+ -	+ +	+ -	+ -	+ +

## **Conclusion**

Pour simuler la gazéification en lit fluidisé dense, les différents modèles existants dans la littérature se distinguent par la façon de traiter les phases sous forme discrètes (Lagrange), continues (Euler), empiriques (Bulles-Émulsions) ou encore directes (DNS). À partir de ces approches découlent des déclinaisons comme la Méthode à Éléments Discrets (DEM). Cette dernière semble un bon compromis entre la finesse de la description de la dynamique et l'utilisation de ressource informatique, et est disponible dans le code de CFD commercial Fluent largement reconnu dans la communauté (pour les cas Euler-Euler) pour l'application des lits fluidisés.

En terme d'outils numériques de nombreux codes de calculs (libres et commerciaux) sont proposés mais peu répondent aux critères de modèles physiques disponibles nécessaires pour notre application. Un nombre encore plus restreint est, de plus, «facilement» utilisable et, in fine, transposable au contexte industriel. Néanmoins la DEM n'est employée que très récemment pour la modélisation de la gazéification en lit fluidisé dense. Et un important effort de validation et de détermination de paramètres numériques et physiques pertinents reste à faire.

Dans le chapitre qui suit, nous étudions l'influence des paramètres régissant le modèle DEM d'un point de vue hydrodynamique, ainsi que les limites du modèles; notamment l'influence du nombre de particules par paquet sur la dynamique d'un lit fluidisé dense seront détaillés.

## Nomenclature

### Symbôles indicés :

$i$	: élément i
$j$	: élément j
$p$	: particule
$f$	: fluide
$g$	: gaz
$n$	: direction normale
$t$	: direction tangentielle
$coll$	: collision

### Symbôles grecs :

$\rho$	: masse volumique	[ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]
$\mu_f, \mu_g$	: viscosité dynamique du fluide	[ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\mu$	: coefficient de friction	[ - ]
$\lambda$	: coefficient de viscosité dynamique	[ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$\bar{\tau}$	: tenseur des contraintes	[ Pa ]
$\delta$	: distance d'interpénétration	[ m ]
$\eta$	: coefficient d'amortissement	[ $\text{N} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$\alpha$	: fraction volumique	[ - ]

### Symbôles romans :

$x, y, z$	: coordonnées cartésiennes	[ - ]
$X$	: vecteur coordonnées	[ - ]
$g$	: accélération de la pesanteur	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ]
$u$	: vitesse	[ $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$P$	: pression	[ Pa ]
$t$	: temps	[ s ]
$\dot{m}_{pg}, \dot{m}_{gp}$	: transferts de masse	[ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$ ]
$m$	: masse	[ kg ]
$F_D$	: coefficient d'échange de quantité de mouvement	[ $\text{kg} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$C_D$	: coefficient de traînée	[ - ]
$F_d$	: force de traînée	[ N ]
$F_g$	: force gravitationnelle	[ N ]
$F_c$	: force de collisions	[ N ]
$F$	: force	[ N ]
$k$	: constante de raideur	[ $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ]
$e$	: coefficient de restitution	[ - ]

## Chapitre 4

# Dynamique d'un lit fluidisé dense peu profond : Approche expérimentale et modèle DEM

---

*L'étude de la dynamique des lits denses est complexe car ils sont composés de plusieurs phénomènes couplés interagissant à différentes échelles : l'échelle microscopique (liée à la taille de la particule), l'échelle mésoscopique (agrégat, cluster ; composé de quelques milliers de particules), l'échelle macroscopique (reliée à la taille du lit ou du dispositif de fluidisation). Pour des raisons de taille du dispositif expérimental et d'acquis au sein du laboratoire au travers deux thèses, nous avons choisi de travailler avec des lits fluidisés peu profonds. En effet, le nombre de particules étant restreint par rapport à des lits de plus grande taille, ceci permet un gain de temps de calcul important au vu de l'approche numérique choisie : la DEM. Cette étude a pour but d'obtenir un jeu de données expérimentales de référence en fonction des besoins de la modélisation, et de les comparer ensuite aux résultats des simulations numériques. Ce chapitre présente tout d'abord le dispositif expérimental mis en oeuvre, ainsi que les propriétés physiques des particules étudiées. Ensuite, sont présentés et analysés les résultats obtenus en fonction des paramètres de contrôle que sont la vitesse de fluidisation et la hauteur de lit. Enfin, afin de vérifier la cohérence et la véracité de nos mesures expérimentales, nous avons fait correspondre nos résultats avec une approximation théorique validée par les travaux de C. Sierra [297]. Dans la seconde partie de ce chapitre, l'influence des différents paramètres numériques de la modélisation DEM a été évaluée. Ainsi, nous avons pu déduire des critères à respecter et des valeurs optimales, qui sont en accord avec celles issues de la littérature. Finalement, les résultats de la simulation d'un cas de référence a montré un relativement bon accord entre les résultats numériques et les mesures expérimentales de la perte de charge du gaz au travers du lit.*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé . . . . .</b>	<b>99</b>
<b>Introduction . . . . .</b>	<b>101</b>
<b>4.1 Dispositif expérimental . . . . .</b>	<b>102</b>
4.1.1 Description de la maquette . . . . .	102
4.1.1.1 Présentation du dispositif . . . . .	102
4.1.1.2 Propriétés physiques des particules . . . . .	104
4.1.1.3 Estimation du nombre de couche de particules : $n_p$ . . . . .	105
4.1.2 Expériences . . . . .	107
4.1.2.1 Protocole expérimental . . . . .	107
4.1.2.2 Mesure de la pression . . . . .	107
4.1.3 Résultats expérimentaux . . . . .	107
4.1.3.1 Validation des moyens de mesures expérimentaux . . . . .	107
4.1.3.2 Analyse des spectres issus des signaux de pression . . . . .	109
4.1.4 Résumé des résultats expérimentaux obtenus . . . . .	114
<b>4.2 Comparaison mesures expérimentales &amp; résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond . . . . .</b>	<b>115</b>
4.2.1 Description du cas de référence simulé . . . . .	115
4.2.1.1 Géométrie et maillage . . . . .	115
4.2.1.2 Propriétés physiques des phases . . . . .	115
4.2.1.3 Conditions aux limites . . . . .	116
4.2.1.4 Conditions initiales . . . . .	116
4.2.1.5 Paramètres numériques . . . . .	116
4.2.2 Étude de l'effet des différents paramètres numériques . . . . .	116
4.2.2.1 Critère de convergence : traitement des collisions . . . . .	117
4.2.2.2 Vérification de la cohérence du modèle de collision . . . . .	120
4.2.2.3 Coefficient de restitution : $e$ . . . . .	122
4.2.2.4 Constante de raideur : $k$ . . . . .	124
4.2.2.5 Loi de traînée . . . . .	128
4.2.2.6 Paquet & Maillage . . . . .	130
4.2.2.7 Nombre de particules par paquet . . . . .	134
4.2.2.8 Paramètres identifiés : valeurs retenues . . . . .	137
4.2.3 Simulation du cas de référence expérimental avec les paramètres retenus . . . . .	138
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>140</b>
<b>Nomenclature . . . . .</b>	<b>142</b>

---

## **Introduction**

L'étude hydrodynamique d'un lit fluidisé dense et complexe car il est le siège de nombreux type d'interaction et de phénomènes se produisant à différentes échelles influençant son comportement. L'interaction fluide/particule fait intervenir de nombreuses forces [67] : traînée, masse ajoutée, force de Basset, effet Magnus etc. Dans la majorité des cas en fluidisation gaz-solide, à l'exception de la force de traînée et pression, toutes les autres peuvent être négligées, dus aux rapports de masse volumiques.

Le second type d'interaction est collisionnel. Dans ce cas, les particules interagissent directement par l'intermédiaire de collisions engendrant un transfert de quantité de mouvement. La troisième interaction est de type particule/paroi.

Ainsi afin de décrire le comportement macroscopique d'un réacteur à lit fluidisé de plusieurs tonnes de particules, il est nécessaire de comprendre la dynamique d'un nombreux restreint de particules dans une couche d'un lit fluidisé peu profond. Nous nous sommes donc inspirés des travaux de C. Sierra [297], prolongés par F. Bonniol [39]. Ces derniers ont étudié la dynamique de lits dont la hauteur est tout au plus de quelques dizaines de diamètre de particules, appelés "Lits Fluidisés Denses Peu Profonds (LFDPP)". Il s'avère que la dynamique des LFDPP est plus simple que celle de leurs homologues de grande taille. Ces travaux ont mis en évidence certains phénomènes se produisant uniquement à l'échelle du lit fluidisé peu profond, mais également des similitudes comportementales avec les lits fluidisés classiques notamment sur les fluctuations de pression.

Ces expériences sont basées sur la dynamique de perte de charge du gaz mesurée directement au travers du lit. Pour un type de particule utilisé, deux paramètres contrôlent la dynamique du lit : la vitesse du fluide et le nombre de couches de particules. L'influence de ces deux paramètres sur la fréquence d'oscillation du lit (issue du signal de perte de charge du gaz mesuré au travers du lit) a été investiguée. L'objectif de ce chapitre est d'obtenir des données de références à "petite" échelle afin de limiter le temps de calcul et de pouvoir évaluer, par la suite, l'approche DEM choisie.

Ces expériences menées sur des lits fluidisés de petites tailles permettent de diminuer le nombre de particules à modéliser et donc de réduire le temps de calcul. De plus, à partir de ces expériences, l'approche DEM utilisée en lit fluidisé, ainsi que l'influence des paramètres numériques telles que le coefficient de restitution, la taille du maillage et le nombre de particules par paquet sont évaluées...

## 4.1 Dispositif expérimental

Une technique bien connue et largement utilisée dans le domaine de fluidisation pour décrire la dynamique globale d'un lit fluidisé est la mesure de la perte de charge du gaz au travers du lit. Le point fort de cette méthode est sa simplicité de mise en oeuvre. Toutefois, les fluctuations de cette pression sont souvent difficile à interpréter car elles résultent du transfert de quantité de mouvement entre les phases continues et dispersées et du passage des bulles dans le lit. La fréquence des fluctuations de la pression du gaz au travers du lit est donc une mesure directe de la dynamique des particules du lit.

### 4.1.1 Description de la maquette

#### 4.1.1.1 Présentation du dispositif

Historiquement, la première étude expérimentale sur les lits fluidisés peu profonds date de 1967, et a été effectuée par Hiby [172]. Ensuite, Verloop & Heertjes (1974) [333] ont également réalisé quelques expériences sur des lits fluidisés peu profonds. Il faut attendre Broadhurst (1986) [44] pour une étude nettement plus détaillée où il passe en revue une large gamme de particules et de gaz de fluidisation pour établir, par analyse dimensionnelle, l'expression de la fréquence d'oscillation des lits fluidisés peu profonds. Plus récemment, C. Sierra [297] a effectué des travaux sur les lits fluidisés peu profonds afin d'étudier la transition entre lit fixe et lit fluidisé et notamment les vitesses minimale de fluidisation.

Pour notre étude, le même dispositif expérimental (voir Figure 4.1) a été réutilisé afin de mener une campagne de mesure complémentaire pour des vitesses de fluidisation plus importantes. Cela permet d'une part de se placer dans des régimes plus proches de ceux utilisées dans les lits fluidisés à bulles et, d'autre part, d'obtenir des extrema du signal de pression plus importants.

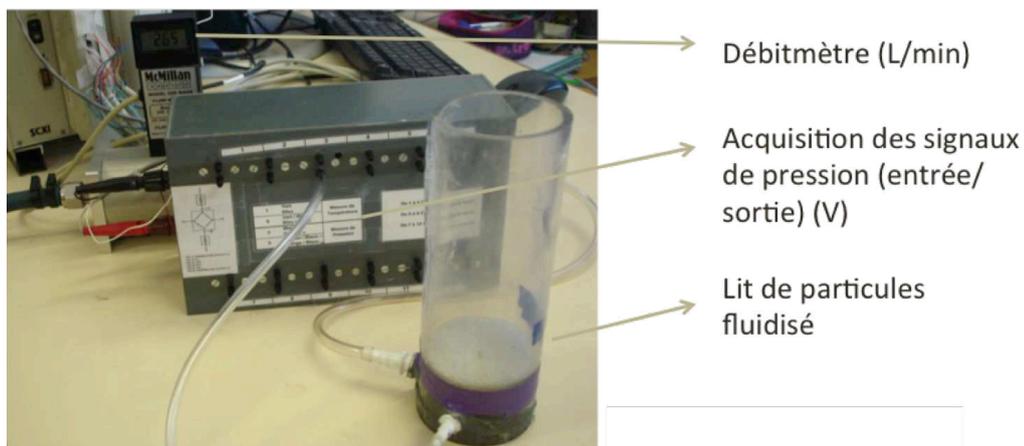


Figure 4.1 – Photographie de la manipulation en lit fluidisé peu profond.

La colonne de fluidisation est constituée d'un tube de plexiglass de diamètre  $d_r = 6,1 \pm 0,01$  cm. Le distributeur est un poreux en bronze fritté d'épaisseur 5 mm dont la taille moyenne des pores est de  $5 \mu\text{m}$ . Le choix d'un support de fluidisation de ce type est motivé par le souci d'assurer une distribution d'air à la base du lit la plus homogène possible.

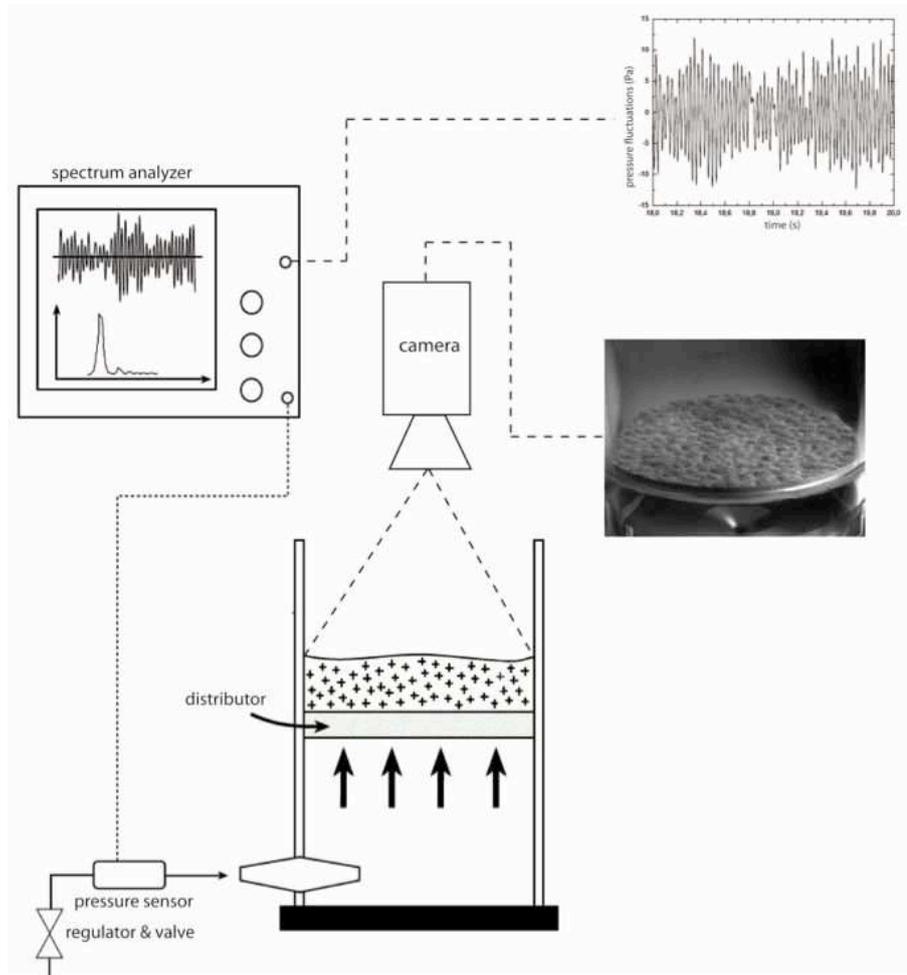


Figure 4.2 – Schéma du dispositif expérimental mis en oeuvre pour les lits peu profonds [297].

Pour ce faire, il est indispensable que la perte de charge créée par le distributeur représente au moins 30% de la perte de charge correspondant au poids du lit [135]. Un rapide calcul de la perte de charge moyenne d'un LFPP permet de vérifier ce critère : pour des particules denses ( $\rho_p = 8800 \text{ kg.m}^{-3}$ , pour des particules de bronze), avec un diamètre moyen ( $d_p = 304 \mu\text{m}$ ), sur une hauteur ( $n_p = 50$ , nombre de "couches" de particules), nous trouvons  $\Delta P_{lit} = \rho_p * (1 - \alpha_{cp}) * g * h = 839 \text{ Pa}$ . La Figure 4.3 montre la mesure de perte de charge du distributeur en fonction de la vitesse de fluidisation  $u_f$ . La vitesse minimale de fluidisation déterminée expérimentalement pour ce type de particules est égale à  $u_{mf} = 0,24 \text{ m.s}^{-1}$  (voir Figure 4.7) et la perte de charge correspondante est de 750 Pa, soit  $\frac{\Delta P_{distributeur}}{\Delta P_{lit}} \approx 0,89 \geq 0,3$ . Ce rapport sera d'autant plus grand que les particules sont petites et peu denses. Nous pourrions donc considérer que l'air est distribué de manière uniforme pour toutes les particules que nous utiliserons.

Le gaz utilisé pour fluidiser le lit est de l'air. La mesure du débit a été faite à l'aide d'un débitmètre massique (McMillan Company, modèle 50D), dont la précision est  $\pm 1,5\%$  du débit lu (plage de fonctionnement de 0-500 NL/min).

La mesure de la perte de charge instantanée du lit se fait à partir d'une prise de pression différentielle (Sensym, modèle SCX05), placée au-dessous du distributeur (voir Figure 4.2) dont la fréquence d'acquisition est de 100 Hz.

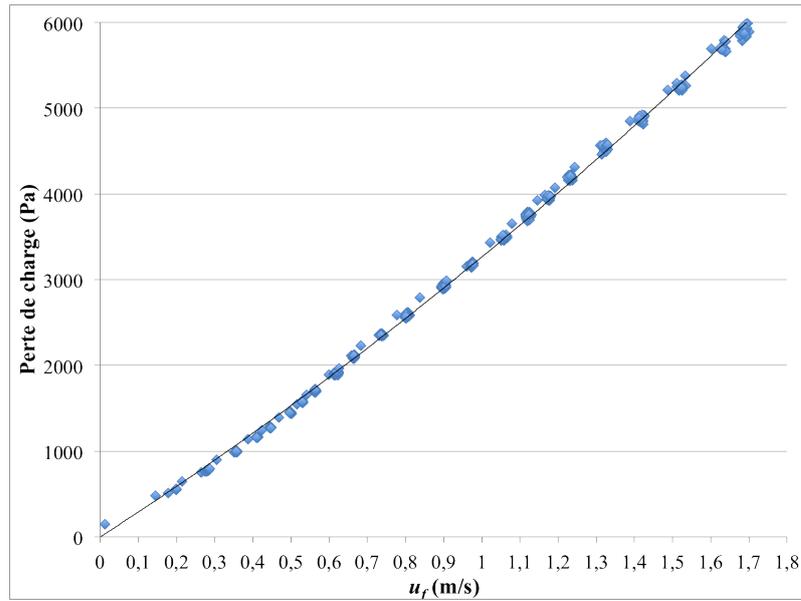


Figure 4.3 – Mesure de la perte de charge du distributeur sans particules en fonction de la vitesse de fluidisation de l’air.

Le signal est ensuite numérisé et traité avec le logiciel Labview. La fréquence maximale de pression détectable sera donc de 50 Hz d’après le théorème de Shannon. De plus, afin de vérifier la stabilité du débit d’air au cours des expériences, nous avons également interfacé le débitmètre sur une des voies de l’analyseur.

Le Tableau. 4.1 liste les précisions de chacun des appareils.

Tableau 4.1 – Incertitudes sur les mesures expérimentales.

Grandeurs mesurées	Incertitudes absolues	Commentaires
$\Delta m_{lit}$ (kg)	$10^{-5}$	La balance utilisée pour la pesée des lits est précise à $10^{-6}$ kg (d’après constructeur)
$\Delta q_v/q_v$ (%)	1,5	Erreur de mesure maximale tolérée par le constructeur
$\Delta d_r$ (m)	$10^{-4}$	La précision de mesure donnée par le pied à coulisse est de $2.10^{-5}$

#### 4.1.1.2 Propriétés physiques des particules

Nous avons étudié trois classes de particules : une en bronze et deux en verre, afin de pouvoir observer l’influence de la masse volumique et du diamètre des particules sur le comportement hydrodynamique du lit.

La masse volumique des particules a été déterminée à partir d’un pycnomètre. Les résultats obtenus recourent les mesures réalisées par C. Sierra il y a une dizaine d’année pour le même type de particules.

La distribution granulométrique des particules a été mesurée sur un échantillon représentatif d’une centaine de particules à partir d’un microscope. La Figure (voir Figure 4.4) présente la distribution en nombre obtenue. Le diamètre moyen de cette distribution a été déterminé par l’équation suivante :

$$d_{moyen} = \frac{\sum n_{part} * d_p}{N_{tot}} \quad (4.1)$$

où  $n_{part}$  est le nombre de particules,  $d_p$  le diamètre des particules en  $\mu\text{m}$  et  $N_{tot}$  le nombre total de l'échantillon de particules.

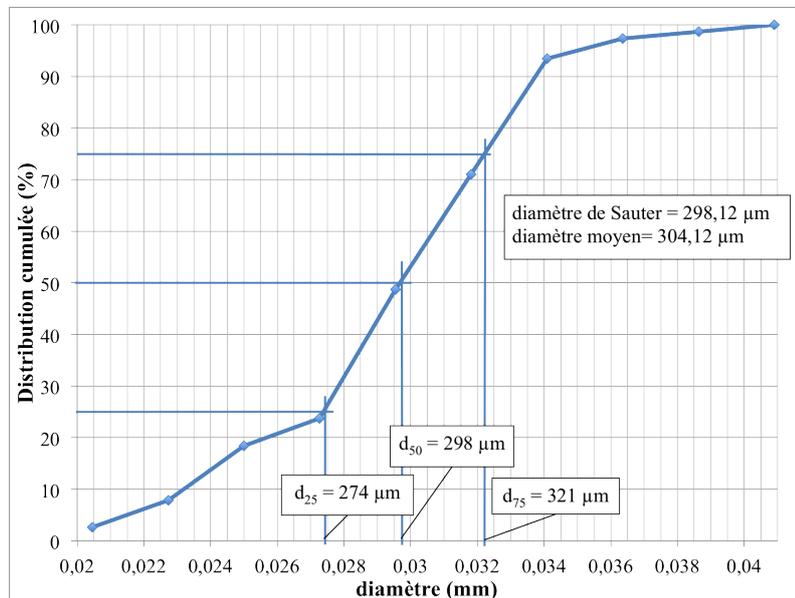


Figure 4.4 – Distribution granulométrique cumulée en nombre de la taille des particules mesurée par microscope.

Nous avons procédé de la même manière pour les autres classes de particules, dont les principaux résultats sont présentés dans le Tableau 4.2. Nous pouvons remarquer que le diamètre moyen déterminé par l'équation précédente est très proche du diamètre équivalent surfacique de Sauter.

Tableau 4.2 – Caractéristiques des particules utilisées : masse volumique des particules ( $\rho_p$ ) et diamètre des particules ( $d_p$ ).

Particules	$d_{moyen}$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{Sauter}$ ( $\mu\text{m}$ )	$\rho_p$ ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )
Bronze	304	298	8802 ( $\pm 12$ )
Verre	184	171,5	2400 ( $\pm 40$ )
Verre	1495	1489	2400 ( $\pm 40$ )

La masse du lit  $m_{lit}$  est mesurée à l'aide d'une balance. Cette masse permet à l'aide de la méthode proposée par C. Sierra de déterminer le nombre de couche de particule du lit fixe :  $m_{lit} = \rho_p \cdot \alpha_{cp} \cdot Section \cdot n_p \cdot d_p$ , où  $n_p$  est le nombre de couches de particules et  $\alpha_{cp}$  est le taux de présence des particules tassées pris égale à la compacité maximale des particules de 0,64.

#### 4.1.1.3 Estimation du nombre de couche de particules : $n_p$

Afin de valider la méthode proposée par C. Sierra [297] (fonction de la compacité maximale des particules) pour déterminer le nombre de couches de particules, nous avons procédé à des mesures expérimentales via un microscope et via un pied à coulisse (avec  $n_p = \frac{h_{mesurée} \cdot \alpha_{cp}}{d_p}$ ) pour différentes hauteurs de lit. Nous avons également estimé la hauteur

#### 4.1. Dispositif expérimental

du lit par une autre méthode de calcul, à titre de comparaison, basée sur le nombre de particules sur une couche de lit :

- 1<sup>ère</sup> étape : nous calculons le nombre total de particules dans le lit :  $N_{tot} = \frac{m_{lit}}{\rho_p \cdot V_p}$ .
- 2<sup>ème</sup> étape : nous calculons le nombre de particules sur la section de la colonne :  $n_{1couche} = \frac{Section}{S_p}$ , où *Section* est la surface d'entrée de la colonne de plexiglass, et  $S_p$  la surface projetée des particules ( $= \frac{\pi \cdot d_p^2}{4}$ ).
- 3<sup>ème</sup> étape : nous calculons le nombre de particules sur la hauteur de lit :  $n_p = \frac{N_{tot}}{n_{1couche}}$ .

La précision des mesures effectuées avec le microscope est difficile à évaluer. En effet, nous évaluons le nombre de couches de particules en comptant manuellement le nombre de particules sur la hauteur du lit à partir d'une photographie agrandie du lit. Néanmoins, la hauteur de lit peut varier à  $\pm 2$  particules approximativement, suivant l'arrangement des particules dans le lit. De même avec le pied à coulisse, nous avons une précision de  $\pm 0,2$  mm en fonction de l'organisation des particules du lit. Afin de diminuer les imprécisions de mesures expérimentales et pour cette mesure uniquement (estimation du nombre de couche dans un lit de particules), nous avons utilisé des billes de verre de plus grande taille de 2mm et 3mm.

Nous avons reporté les résultats obtenus directement sur la Figure 4.5, en traçant les valeurs de  $n_p$  en fonction de  $N_{tot}$ . Cette Figure montre que les résultats sont relativement proches. Dans le suite de ce travail, les résultats sur le nombre de couche seront donnés par la méthode de C. Sierra.

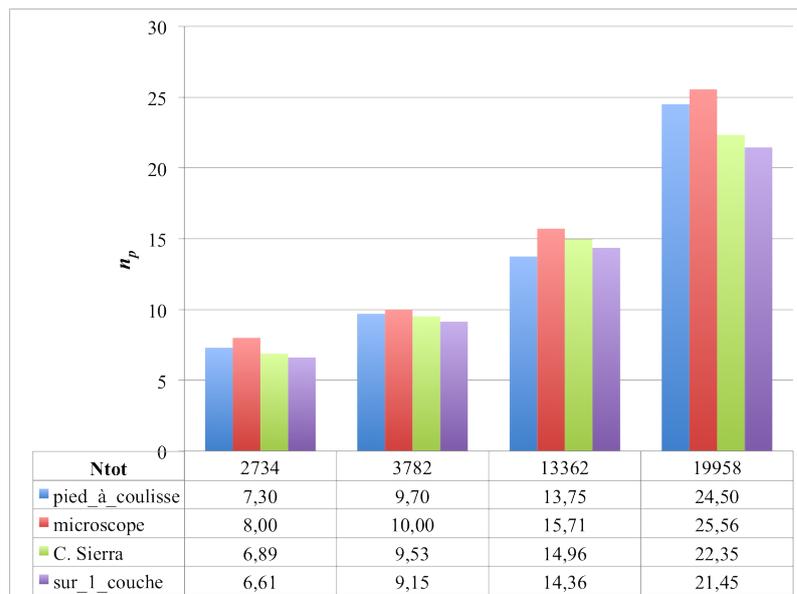


Figure 4.5 – Comparaison des résultats obtenus par les différentes méthodes expérimentales pour la détermination du nombre de particules par couche  $n_p$  en fonction du nombre totale de particules dans le lit.

## 4.1.2 Expériences

La campagne de mesure expérimentale réalisée a eu pour objectif de déterminer l'influence des deux paramètres opératoires gouvernant la dynamique de battement du lit pour une distribution donnée de particules : la vitesse du fluide  $u_f$  et le nombre de couches de particules  $n_p$  (masse de solide).

### 4.1.2.1 Protocole expérimental

La mesure de la perte de charge du gaz au travers du lit fluidisé se fait à partir de la prise de pression différentielle entre un point situé en dessous du distributeur dans la boîte à vent et la pression atmosphérique (Figure 4.2). À cette mesure, il convient de retrancher la perte de charge du distributeur (mesurée au préalable à vide (voir Figure 4.3)) pour chaque vitesse de fluide :  $\Delta P_{lit} = \Delta P_{mesurée} - \Delta P_{distributeur}$ .

La première expérience que nous avons faite a été de vérifier la dynamique du lit vis-à-vis du sens de la variation du débit d'air ; c'est-à-dire qu'à débit croissant ou décroissant, les fréquences d'oscillations obtenues sont identiques pour un même débit de gaz.

### 4.1.2.2 Mesure de la pression

À partir de la mesure de pression au dessous du distributeur, nous obtenons l'évolution au cours du temps de la perte de charge au travers du lit. Cette dernière se présente sous forme d'oscillations dont la fréquence correspondante est obtenue via une FFT (Fast Fourier Transform). Cette fréquence caractéristique est la conséquence des mouvements ascendants et descendants des particules, provoqués par le passage des bulles, traduisant une expansion périodique du lit.

Pour un jeu de paramètres (une vitesse de fluidisation ( $u_f$ ), un nombre de couche de particules ( $n_p$ )) donné, la fréquence caractéristique est déterminée par une moyenne sur l'ensemble des réalisations des spectres issus de séquences élémentaires de durée fixée. La méthode des moyennes temporelles a pour but d'éliminer le bruit afin de conserver uniquement les composantes fréquentielles pertinentes. Pour toutes nos expériences, le post traitement a été réalisé sur des expériences de 20 à 30 minutes de manipulations pour lesquelles les moyennes ont été réalisées sur plusieurs séquences de 2 min. À chaque séquence correspond un spectre en fréquence issu de la FFT appliquée directement à la mesure de perte de charge (voir Figure 4.6).

## 4.1.3 Résultats expérimentaux

Dans cette section, nous évaluons la fiabilité des mesures expérimentales via l'observation de la mise en fluidisation et défluidisation du lit. Puis, nous regardons l'influence des paramètres  $n_p$  et  $u_f$  sur la fréquence de battement du lit, que nous comparons à des corrélations issues de la littérature.

### 4.1.3.1 Validation des moyens de mesures expérimentaux

L'objectif de cette section est de vérifier la cohérence et la précision des moyens de mesures utilisés, et, par là même, de nous assurer que le distributeur génère une perte de charge suffisante pour la fluidisation (Figure 4.3).

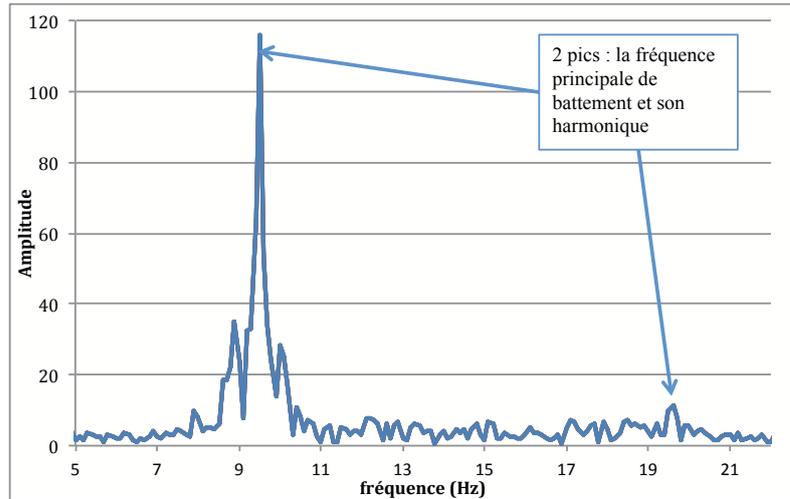


Figure 4.6 – Spectre du signal de pression moyenné pour les particules de bronze ( $n_p=46,8$ ;  $u_f=0,39$  m/s;  $d_p = 304$   $\mu\text{m}$ )

Pour cela, nous procédons à une expérience simple qui consiste à augmenter progressivement la vitesse de fluidisation en entrée du lit pour observer la transition de l'état fixe à l'état fluidisé, et l'expansion progressive du lit au travers du signal de pression mesuré. Puis, une fois le régime de fluidisation atteint, nous validons les mesures en diminuant progressivement la vitesse d'entrée du gaz afin de vérifier si nous obtenons bien les mêmes résultats lors de la fluidisation du lit jusqu'à ce que les particules soient totalement défluidisées.

#### *Résultats expérimentaux : observation de la fluidisation d'un lit peu profond*

Pour vérifier la cohérence des signaux mesurés lors de la mise en fluidisation des lits peu profonds, nous comparons la perte de pression du gaz au travers du lit à celle prédite par la loi d'Ergun [113] lorsque le lit est fixe ( $u_f < u_{mf}$  et  $\alpha_g = 1 - \alpha_{cp}$ ) (voir Figure 4.7). Puis nous comparons la valeur de  $u_{mf}$  mesurée expérimentalement à celle prédite par la corrélation de Wen & Yu [348].

Dans la Figure 4.7, nous retrouvons bien une variation linéaire suivant la loi d'Ergun ( $Re_p = 4,89 < 10$  donc la partie quadratique présente dans la loi d'Ergun devient négligeable) lorsque le lit est fixe, suivi par un palier relativement stable (légères variations de pression) correspondant au régime fluidisé, tout en augmentant la vitesse de gaz en entrée du lit. Et enfin, une décroissance de perte de charge marque la déstabilisation du lit vers un régime entraîné. Nous pouvons également remarquer une disparité des mesures de pression moyenne pour une vitesse de fluidisation inférieure à la vitesse minimale de fluidisation. Cette dispersion de mesures augmente dès que la vitesse de fluidisation dépasse  $u_{mf}$ .

Dans le Tableau 4.3, nous présentons les valeurs de la vitesse minimale de fluidisation mesurées pour chaque classe de particules et celles issues de la corrélation de Wen & Yu [348] ainsi que la perte de charge mesurée et calculée théoriquement.

Les valeurs expérimentales sont relativement proches. Toutefois, un écart important est observé pour les particules de verre les plus petites, avec la plus petite masse de lit. La masse du lit étant très faible, la pression mesurée est très faible avec une valeur dans l'incertitude du capteur.

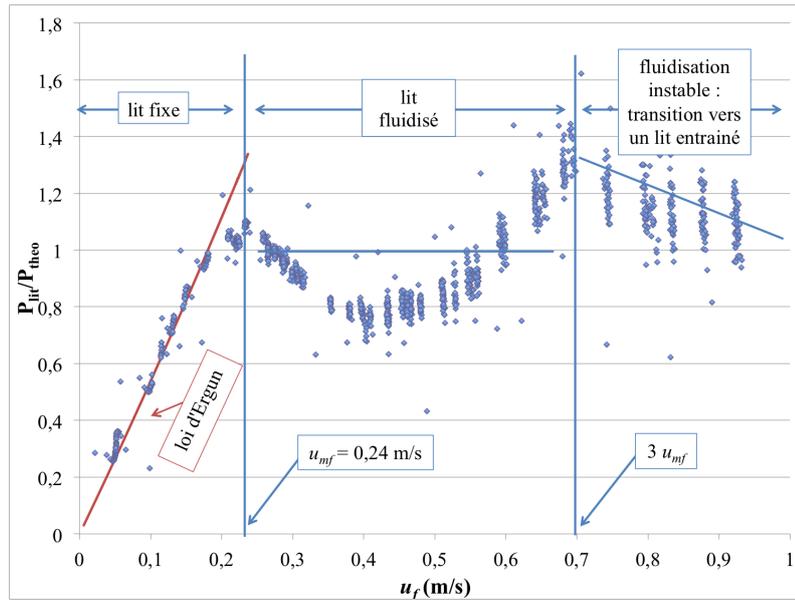


Figure 4.7 – Perte de charge du lit normée en fonction de la vitesse d’entrée du gaz (Bronze,  $n_p=10,6$  ;  $d_p = 304 \mu\text{m}$ ) : comparaison avec la loi d’Ergun [113].

Tableau 4.3 – Comparaison entre les valeurs obtenues par la corrélation de Wen & Yu [348] et les celles mesurées expérimentalement de la vitesse minimale de fluidisation et de la perte de charge du lit.

Grandeurs mesurées et théoriques	Bronze ( $d_p = 304 \mu\text{m}$ )	Verre ( $d_p = 184 \mu\text{m}$ )	Verre ( $d_p = 1500 \mu\text{m}$ )
$u_{mf,experimental}$ ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,24	0,04	0,78
$u_{mf,Wen \& Yu}$ [348] ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )	0,25	0,03	0,8
<b>Écart (%)</b>	4	33	2,5
Masse (kg)	0,05324	0,02297	0,02896
$\Delta P_{lit,experimental}$ (Pa)	196	85,5	105
$\Delta P_{lit,theorique}$ (Pa)	178,71	77,10	97,21
<b>Écart (%)</b>	8,82	9,81	7,41

Nous pouvons conclure que le dispositif expérimental est fiable car les valeurs mesurées sont en accord avec la littérature. Dans la suite de cette étude, les valeurs de la vitesse minimale de fluidisation données seront celles issues des mesures expérimentales

#### 4.1.3.2 Analyse des spectres issus des signaux de pression

Les spectres obtenus présentent des allures différentes suivant les conditions opératoires. En effet, nous pouvons avoir des spectres avec une seule fréquence caractéristique de battement du lit (voir Figure 4.6), et observer ainsi les harmoniques de cette fréquence ( $f_{harmonique} = 2n * f$ , avec  $n$  : nombre entier).

Ce comportement typique a été observé pour des particules denses (bronze) et de petites tailles ( $d_p=304 \mu\text{m}$ ). A contrario, pour des particules à faible masse volumique (verre), et de plus petites tailles ( $d_p=184 \mu\text{m}$ ), les spectres en fréquence obtenus sont beaucoup plus bruités. Ce bruit de fond provient de la faible amplitude des signaux de pression due à une faible masse de solide dans le lit. Pour rendre ces signaux plus lisibles, un filtre de lissage a été appliqué entre cinq points de mesures successifs.

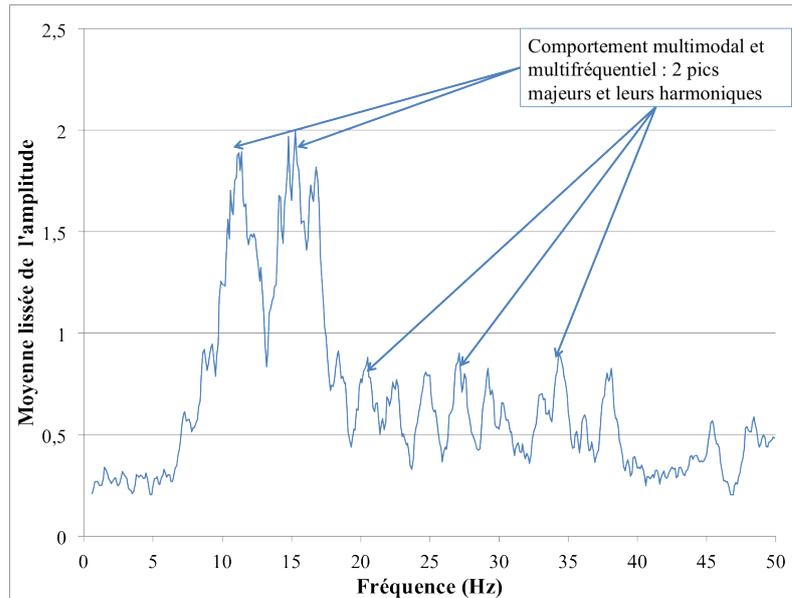


Figure 4.8 – Spectre du signal de pression pour les particules de verre ( $n_p=74,8$ ;  $u_f=0,14$  m/s;  $d_p = 184 \mu\text{m}$ )

Ces signaux présentent généralement plusieurs modes, suivis par leurs harmoniques correspondantes (voir Figure 4.8). Enfin, pour des particules de grandes tailles ( $d_p = 1,5\text{mm}$ ) et peu denses (verre), nous observons un comportement similaire aux particules de bronze (Figure 4.6). Par conséquent, cela signifie que la forme (pics apparents ou bruités) des spectres de perte de charge de lits fluidisés peu profonds est intimement liée à la masse du lit, et non à la taille ou à la masse volumique des particules.

Nous allons à présent regarder l'influence des paramètres  $n_p$  et  $u_f$  sur la fréquence de battement du lit. Pour la suite de l'exploitation des résultats, nous ne tiendrons compte que d'une seule la valeur de fréquence (un seul mode) correspondant au pic de plus grande amplitude.

**Influence de la vitesse de fluidisation :  $u_f$ .** Sur le graphe de la Figure 4.9 sont représentés les principaux pics des spectres obtenus pour différentes vitesses de fluidisation à hauteur de lit constante.

Globalement, nous pouvons distinguer trois zones différentes correspondant à trois régimes différents liés à l'augmentation de la vitesse de fluidisation :

- pour  $49 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}(= 1,1 u_{mf}) < q < 60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}(= 1,38 u_{mf})$  : le lit de particules est fluidisé, très proche de la limite de fluidisation. Il est caractérisé par des pics de fréquences avec de faibles amplitudes (battements très légers du lit, difficilement mesurables) ;
- pour  $60 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}(= 1,38 u_{mf}) < q < 100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}(= 2,35 u_{mf})$ , les amplitudes des pics en fréquence sont variables selon la vitesse de fluide. Tout d'abord, l'amplitude des signaux en fréquence est croissante avec l'augmentation de la vitesse de fluidisation, puis décroissante ( $q=91 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Ceci marque la transition vers un régime de bullage plus important (bulles plus grandes) ;

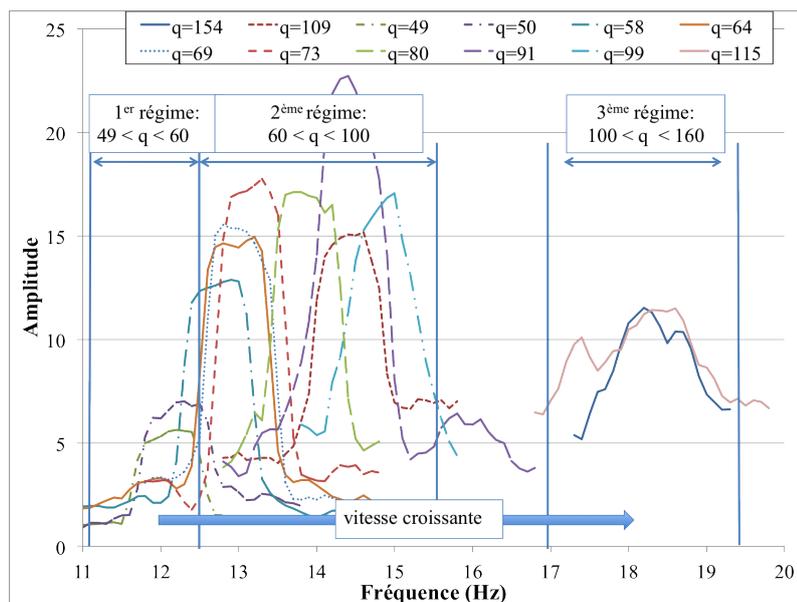


Figure 4.9 – Principaux pics issus des spectres de fréquence en fonction du débit d'entrée (L/min) à  $P_{atm}$  et  $T = 298$  K (Bronze;  $n_p=18,7$ ;  $u_f$  croissante (m/s) (débit croissant);  $d_p = 304 \mu\text{m}$ )

- pour  $100 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1} (= 2,35 u_{mf}) < q < 160 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1} (= 3,75 u_{mf})$ , les pics sont très aplatis avec de faibles amplitudes, dont la fréquence devient difficile à estimer (pics trop larges). Pour ces débits le lit passe dans un régime de fort bullage.

Pour les particules de bronze, la fréquence de battement du lit augmente avec la vitesse du gaz.

Dans la littérature, nous avons remarqué des conclusions divergentes concernant l'influence de la vitesse du gaz sur la fréquence de battement : pour Hiby (1967) [172], la fréquence est indépendante de la vitesse, ou augmente très légèrement, de même pour Broadhurst (1986); pour Verloop & Heertjes (1974) [333], la fréquence diminue avec la vitesse; et, suivant Clark et al. (2000) [66], la fréquence diminue de manière monotone et linéaire avec la vitesse. Enfin, Sierra (2002) [297] n'apporte pas de conclusions sur ce point

Dans la Figure 4.10, nous avons tracé la fréquence normée, suivant la loi proposée par Baskakov et al. (1986) [30], qui permet de visualiser l'évolution de la fréquence en s'affranchissant de l'influence de la hauteur de lit :

$$f^* = \pi \left( \frac{h_{cp}}{g} \right)^{\frac{1}{2}} f \quad (4.2)$$

Avec  $h_{cp} = \alpha_{cp} \cdot h_{lit}$  : la hauteur du lit à la limite de compacité maximale. En effet, pour un lit fluidisé dense la fréquence caractéristique est proportionnelle à la hauteur du lit à la puissance  $-1/2$  :

$$f \propto h_{lit}^{-1/2} \propto n_p^{-1/2} \quad (4.3)$$

De plus, la vitesse de fluidisation adimensionnée est définie comme le rapport entre la vitesse de fluidisation et la vitesse minimale de fluidisation :

$$\hat{u}_f = \frac{u_f}{u_{mf}} \quad (4.4)$$

La Figure 4.10 montre 2 types de comportements : pour les plus petites particules et les plus légères (Verre,  $d_p=184 \mu\text{m}$ ), la fréquence diminue en fonction de la vitesse croissante de gaz. Le comportement s'inverse pour les deux autres classes de particules.

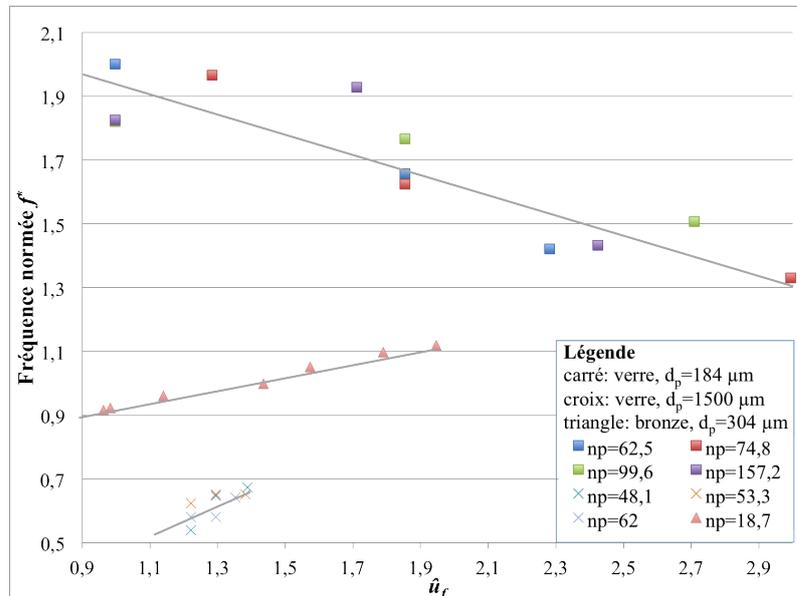


Figure 4.10 – Évolution de la fréquence normée ( $f^*$ ) en fonction de la vitesse de fluidisation normée ( $\hat{u}_f$ ).

**Influence du nombre de couches de particules :  $n_p$ .** Les fluctuations de pression sont générées par la présence de bulles et possèdent un spectre large-bande avec une fréquence dominante. Il est communément admis que la fréquence dominante est liée au temps moyen de parcours d'une bulle entre le distributeur et la surface libre [297]. La largeur du spectre est, quant à elle, attribuée à la distribution statistique de la taille des bulles.

Nous nous sommes donc intéressés aux spectres de fréquence pour différentes hauteurs de lit pour comprendre l'influence de  $n_p$  sur le comportement dynamique du lit. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.11, nous avons représenté les principaux pics obtenus pour chaque spectre obtenu par FFT à partir des signaux de pression pour différentes hauteurs de lit à vitesse d'air constante. Nous pouvons ainsi observer des pics de largeur relativement étroite, ce qui nous permet de lire précisément la fréquence de battement de lit, et nous pouvons remarquer que l'amplitude des pics obtenus est décroissante avec le nombre de couches de particules décroissant. Cette dernière semble suivre l'évolution d'amplitude du signal de perte de charge, c'est-à-dire, plus le lit est haut, plus la masse du lit est importante, plus les variations de pertes de charge vont être importantes, mais avec une fréquence de battement plus faible.

Dans la Figure 4.12, nous reportons l'évolution de la fréquence en fonction de  $n_p$ . Le premier constat est que la fréquence décroît avec  $n_p$ ; et, au premier ordre, l'évolution de la fréquence suit la pente  $-1/2$  (Équation (4.3)), qui est couramment utilisée en terme de première approximation comportementale pour des lits fluidisés denses profonds.

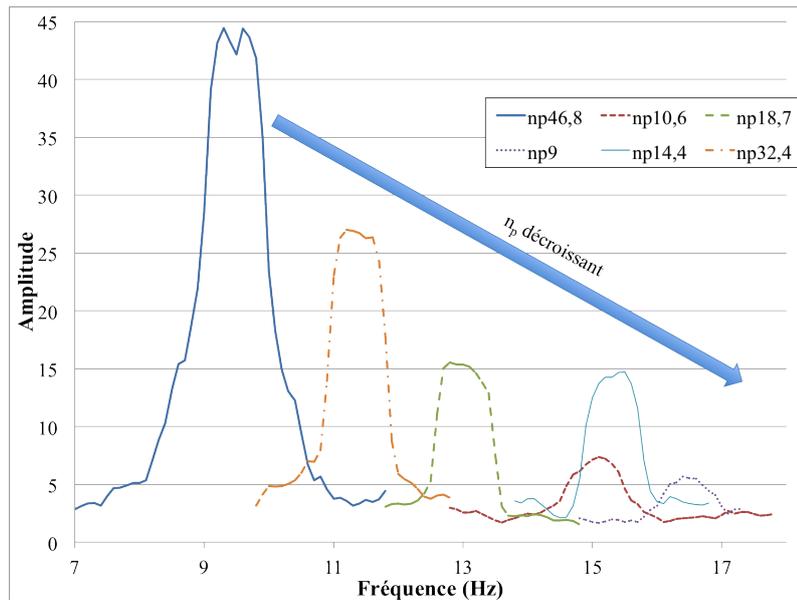


Figure 4.11 – Pics principaux issus des spectres en fréquence en fonction de  $n_p$  : Bronze,  $d_p = 304\mu\text{m}$ ,  $u_f = 0,39 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .

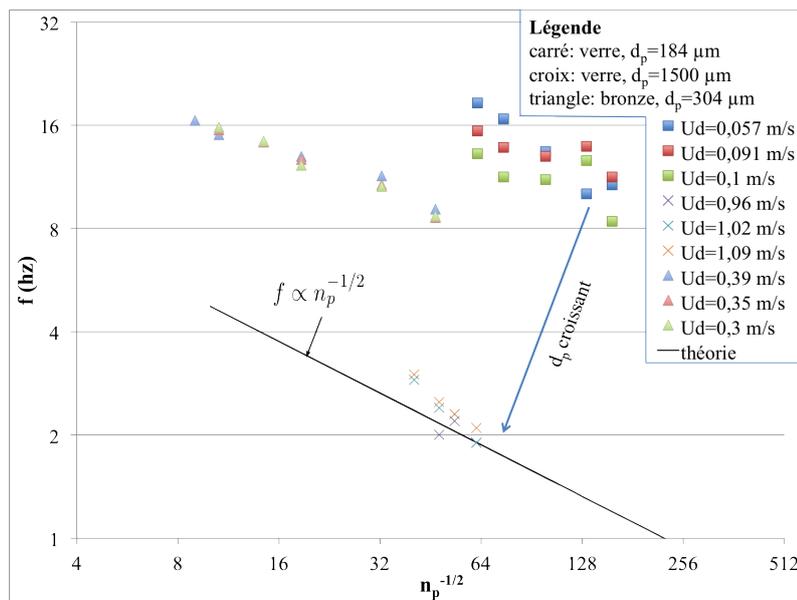


Figure 4.12 – Évolution des fréquences obtenues en fonction de  $n_p$  : première approximation comportementale constatée pour les lits fluidisés peu profonds.

Tout comme l'avait constaté C. Sierra [297], cette loi est donc également valable pour des lits fluidisés peu profonds.

Sur la Figure 4.12 nous pouvons également observer que ce n'est pas le nombre de couche  $n_p$  qui détermine la valeur de la fréquence mais bien la hauteur  $h_{lit} = n_p * d_p$ . En effet pour un  $n_p$  fixé, la fréquence diminue quand le diamètre des particules augmente. Autrement dit, à hauteur égale, pour deux systèmes de particules de diamètres différents (donc pour un nombre de couches différent) la fréquence d'oscillation sera la même. D'où la Figure 4.13, où la fréquence est tracée en fonction de la hauteur du lit.

Nous voyons que la pente théorique de  $-1/2$  est sensiblement bien respectée.

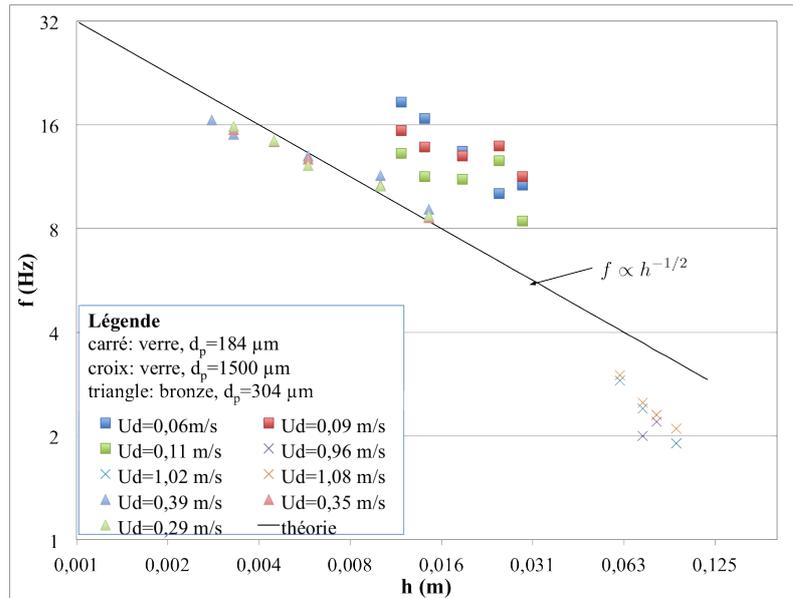


Figure 4.13 – Évolution des fréquences obtenues en fonction de la hauteur de lit : première approximation comportementale constatée pour les lits fluidisés peu profonds.

Pour des hauteurs de lit équivalente pour des diamètres différents (exemple :  $h \approx 0,01 \text{ m}$  ; pour les billes de bronze,  $f = 10,6 \text{ Hz}$  pour  $u_f = 0,29 \text{ m.s}^{-1}$  ; et, pour les billes de verre ( $d_p = 184 \mu\text{m}$ ),  $f = 13,2 \text{ Hz}$  pour  $u_f = 0,11 \text{ m.s}^{-1}$ ) les fréquences de dynamique de lit obtenues sont du même ordre de grandeur. Nous arrivons à la même conclusion que C. Sierra [297] à savoir que le paramètre contrôlant la fréquence du lit est la hauteur des particules (donc la masse de lit) indépendamment de leur diamètre.

#### 4.1.4 Résumé des résultats expérimentaux obtenus

Les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre donnent une vision globale de la dynamique des lits fluidisés peu profonds.

Cette approche a été choisie de par les connaissances et expériences acquises au sein du laboratoire, mais aussi dans un souci de limitation en nombre de particules pour de futures simulations en DEM, où chaque paquet est suivie de manière lagrangienne. Nous nous sommes donc appuyés sur l'étude menée par C. Sierra [297] et avons adapté son expérience en fonction de nos besoins, c'est-à-dire à vitesse de fluidisation plus importante ; car, ce dernier avait observé des comportements très proches de la vitesse minimale de fluidisation, qui est une dynamique spécifique, et par conséquent, difficile à modéliser.

Cette étude nous a finalement permis d'obtenir des résultats expérimentaux de référence dont la fiabilité a été confortée par les rapprochements avec les résultats de la littérature (loi de Baskakov, loi de Ergun etc.) et quelques vérifications de base (perte de charge d'un lit fluidisé en régime bullaire, perte de charge en fonction de la vitesse de fluidisation). La principale conclusion sur l'étude de l'influence des paramètres  $n_p$  &  $u_f$  sur la dynamique du lit est que, finalement, seule la masse du lit constitue un critère important pour traduire l'évolution en fréquence des battements du lit.

## 4.2 Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

La simulation numérique d'un lit fluidisé dense à partir d'une approche de DEM s'attelle à suivre des paquets de particules de manière lagrangienne. Comme décrit dans le chapitre précédent, cette méthode a l'avantage de mieux décrire physiquement les interactions particules-particules et particules-parois que l'approche Euler-Euler au sein du lit. De plus, le fait d'attribuer plusieurs particules par paquet permet de suivre un plus grand nombre de particules qu'une approche lagrangienne classique.

Afin de mettre en oeuvre ce type de simulation, il est important d'évaluer et de faire le bon choix des différents paramètres numériques :

- Le pas de temps collisionnel permet de définir le pas de temps de la phase dispersée, et la constante de raideur du ressort traduit la collision. De plus, la description des rebonds inélastiques particules-particules et particules-parois nécessite d'établir la valeur de deux coefficients de restitution.
- Outre la taille des cellules du maillage permettant de résoudre pleinement l'écoulement à petite échelle pilotant les comportements macroscopiques du lit, il est indispensable de définir la taille d'un paquet.
- Le choix de la loi de traînée.

### 4.2.1 Description du cas de référence simulé

L'expérience retenue pour la simulation est celle avec les particules de bronze de  $304,12 \mu\text{m}$  et une vitesse de fluidisation de  $0,39 \text{ m/s}$  car dans ce cas, les résultats sont les plus précis et les plus reproductibles.

#### 4.2.1.1 Géométrie et maillage

Afin de diminuer le temps de calcul, nous nous sommes intéressés à une géométrie minimisée de la configuration expérimentale. Cette dernière correspond à un cube de  $1 \text{ cm}$  de côté et  $2 \text{ cm}$  de haut (au lieu du tube cylindrique de  $6,1 \text{ cm}$  de diamètre utilisé dans l'expérience).

Le maillage 3D comporte  $8000$  cellules hexaédriques de  $500 \mu\text{m}$  de côté et  $1 \text{ mm}$  de haut ( $1,65$  fois la taille de particules).

#### 4.2.1.2 Propriétés physiques des phases

La fluidisation se fait avec de l'air dont les propriétés physiques correspondent à celles à pression atmosphérique et à une température de  $298 \text{ K}$ . Les particules sont supposées parfaitement sphériques et monodisperses. Le Tableau 4.4 résume les valeurs retenues.

## 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

Tableau 4.4 – Propriétés physiques des phases.

Paramètres	Valeurs
Masse volumique du gaz $\rho_g$	1,225 kg · m <sup>-3</sup>
Viscosité dynamique du gaz $\mu_g$	1,7894.10 <sup>-5</sup> Pa · s
Diamètre des particules $d_p$	304,12 $\mu$ m
Masse volumique des particules $\rho_p$	8802 kg · m <sup>-3</sup>

### 4.2.1.3 Conditions aux limites

Le distributeur est considéré comme une entrée pour la phase gazeuse où une vitesse est imposée ( $u_f=0,39$  m.s<sup>-1</sup>) et comme une paroi pour les particules. Le haut de la géométrie est considéré comme une sortie libre pour le gaz et un mur pour les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi) et choc inélastique pour les particules.

### 4.2.1.4 Conditions initiales

La masse de solide qui varie au cours des différentes études est imposée au pied du lit avec un taux de présence de particules de 40%. Initialement, le gaz a une vitesse de 0,39 m/s.

### 4.2.1.5 Paramètres numériques

Dans l'optique d'une meilleure précision du système simulé, nous avons travaillé en lagrangien pur avec 1 particule/paquet. Le nombre total de particules à simuler est défini au prorata des surfaces par rapport au cas expérimental.

Afin d'obtenir le signal de pression et le comparer aux données expérimentales, nous faisons une moyenne surfacique à l'entrée du réacteur de la pression statique, que nous relevons à chaque pas de temps de notre simulation. Il est à noter qu'aucun modèle de turbulence n'est appliqué à la phase gazeuse.

## 4.2.2 Étude de l'effet des différents paramètres numériques

Les expériences ont été réalisées pour une fraction volumique de particules supérieure à 0,2. Le comportement hydrodynamique de ce système est gouverné par les collisions interparticulaires.

Nous avons testé ces paramètres pour identifier leur influence et en déduire des valeurs traduisant la "physique" des phénomènes perçus en lit fluidisé peu profond. L'unique loi de fermeture pour cette étude est la loi de traînée. Enfin, ces travaux permettront de caractériser les limites du système et notamment les critères de convergence à prendre en compte.

Dans une simulation à deux phases couplées, la procédure de résolution est la suivante :

- Résoudre le champ d'écoulement de la phase continue (avant l'introduction de la phase discrète).

- Introduire la phase discrète en calculant les trajectoires des particules pour chaque injection de phase discrète.
- Recalculer le débit de la phase continue, en utilisant l'échange de quantité de mouvement, déterminé au cours du calcul précédent.
- Recalculer la trajectoire de la phase discrète dans le champ d'écoulement de la phase continue modifiée.
- Répéter les deux étapes précédentes jusqu'à obtenir une solution qui converge c'est-à-dire pas de modifications des variables locales de l'écoulement à chaque itération.

#### 4.2.2.1 Critère de convergence : traitement des collisions

Pour résoudre le système d'équations de conservation qui régissent le problème, il existe un pas de temps spécifique pour chaque phase : un pour le fluide et un pour la phase discrète, afin de garantir l'identification et le traitement de toutes les collisions. Le pas de temps pour la phase discrète doit donc être nécessairement plus petit que le pas de temps pour la phase fluide.

Pour comprendre les phénomènes décrits par le code Ansys Fluent, notamment sur le traitement des collisions, nous avons résolu "manuellement" le système d'équations simplifié, afin d'en déduire des critères (limites) à respecter pour assurer la convergence du calcul.

##### Collisions particule/paroi.

Nous regardons les forces normales mises en jeu lors d'une collision entre une particule et une paroi en l'absence de la gravité (voir Figure 4.14). L'application du principe fondamental de la dynamique nous permet d'écrire :  $\sum \vec{Forces} \cdot \vec{n} = m_p \vec{a} \cdot \vec{n}$  où  $\vec{n}$  est le vecteur normal à la paroi. Les forces sont modélisées par analogie avec un ressort amorti telles que :

- La force issue du ressort est proportionnelle à la constante de raideur (inversement proportionnelle à la déformation subie par le matériau) :  $F_{ressort} = -k\delta$
- La force issue de l'amortissement après collision appliquée à la particule s'exprime par une perte d'énergie cinétique (absorbée par le mur) :  $F_{amorti} = -\eta u_p = -\eta \frac{d\delta}{dt}$

Le bilan devient alors :

$$m_p \frac{d^2\delta}{dt^2} = F_{ressort} + F_{amorti} = -k\delta - \eta \frac{d\delta}{dt} \iff m_p \ddot{\delta} + \eta \dot{\delta} + k\delta = 0 \quad (4.5)$$

En résolvant cette équation du second ordre à coefficients constants sans second membre (4.5), et avec les hypothèses suivantes :  $\delta(t=0) = 0$  et  $\frac{d\delta(t=0)}{dt} = u_{p,ini}$ , nous obtenons la solution suivante :

$$\delta(t) = \frac{u_{p,ini}}{\omega \sqrt{1 - \chi^2}} \cdot e^{-\chi\omega t} \cdot \sin(\sqrt{1 - \chi^2} \cdot \omega t) \quad (4.6)$$

avec :  $\omega = \sqrt{k/m_p}$  et  $\chi = \frac{\eta}{2m_p\omega}$ .

#### 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

En écrivant la définition du coefficient de restitution ( $e$ ) :  $u_p(t) = e \cdot u_p(t-1)$ , nous pouvons en déduire, en faisant le bilan sur un rebond (c'est-à-dire sur une période  $\pi$ ), la relation avec  $\eta$  [133] :  $\eta = \frac{2\sqrt{m_p k} \ln(e)}{\sqrt{\ln(e)^2 + \pi^2}}$ .

Le pas de temps de collision ( $\Delta t_{coll}$ ) correspond au temps lors du contact entre le mur et la particule, soit, le temps de la particule. D'où un changement de signe de la vitesse de la particule ( $u_p = \frac{d\delta}{dt}$ ), qui se répète à chaque période comprise entre 0 et  $\pi$ , du au cosinus qui apparait dans l'expression de la vitesse. Ainsi, nous obtenons la condition suivante :

$$\Delta t_{coll}(= \Delta t_p) \leq \pi \sqrt{\frac{m_p}{2k}} \quad (4.7)$$

Pour obtenir la relation sur la constante de raideur  $k_n$ , il faut regarder quelle serait l'expression de la distance maximale d'interpénétration ( $\delta_{max}$ ) possible. En posant  $\delta = \varepsilon \cdot d_p$  ( $\varepsilon$  étant un nombre arbitraire compris entre 0 et 1), la distance maximale sera atteinte lorsque la particule est en contact avec le mur et n'a pas eu le temps de repartir (rebond), c'est-à-dire à  $t = \frac{1}{2}\Delta t_{coll}$ . Via cette dernière hypothèse, nous obtenons la condition suivante :

$$k \geq \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot u_{p,ini}}{6 \cdot \varepsilon^2} (\pi^2 + \ln(e)^2) \quad (4.8)$$

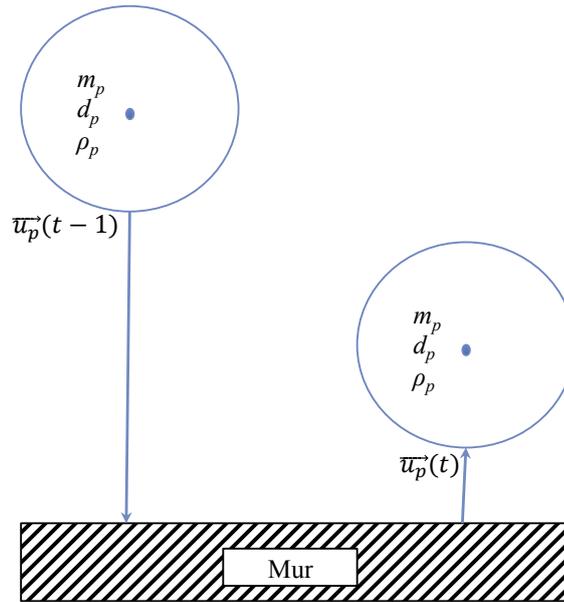


Figure 4.14 – Schéma d'un rebond d'une particule contre un mur sans gravité.

Ce qui signifie que la constante de raideur ne doit pas être trop "petite" pour éviter que les particules ne s'interpénètrent trop. Il y a donc une valeur minimale à respecter, contrairement au pas de temps de collision (particule), où la limite est une valeur maximale.

Si nous ne respectons pas ces critères, le système diverge ou donne une réponse fautive comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.14. Cette figure présente la trajectoire d'une particule rebondissant contre un mur sous l'effet de la gravité, pour différents pas de temps de la phase discrète ( $dt$ ) pour des conditions initiales identiques. Il apparaît clairement que pour les pas de temps au-delà ou proches du  $\Delta t_{coll}$  limitant ( $\Delta t_{coll,théo} = 0,0047$  s), les trajectoires de particules obtenues divergent ou sont faussées.

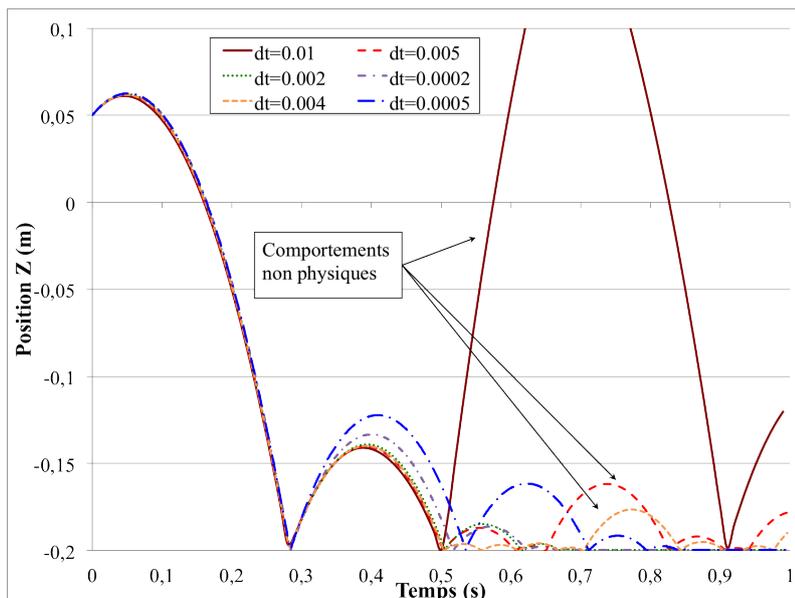


Figure 4.15 – Tests du critère de convergence sur le pas de temps collision pour une particule rebondissant contre une paroi sous gravité. Conditions initiales : 1 particule/paquet,  $d_p=750 \mu\text{m}$ ,  $\rho_p=10000 \text{ kg/m}^3$ ,  $k=100 \text{ N/m}$  ( $> k_{théo} = 76 \text{ N/m}$ ),  $u_{p,ini}=1 \text{ m.s}^{-1}$ , avec gravité, et  $e=0,5$ .

Notamment pour  $dt = \Delta t_p = 0,004 \text{ s}$  qui est proche ou en-dessous de  $\Delta t_{coll,théo}$ , nous pouvons voir que la trajectoire de la particule décrit un rebond plus haut que le précédent au temps  $t=0,7 \text{ s}$  au lieu de continuer à s'amortir. Il faut donc prendre un  $dt$  2 à 3 fois plus petit que celui calculé théoriquement. Pour mieux visualiser les différences de comportement engendrées par le pas de temps choisi, nous avons calculé l'intégrale correspondant à la surface délimité par chacune des courbes suivant la méthode ci-dessous :

$$S = \Delta x * \left( \frac{y_1}{2} + \sum_{n=2}^{n-1} y_n + \frac{y_n}{2} \right) \quad (4.9)$$

Avec  $x$  qui correspond aux coordonnées de l'axe "temps", et  $y$  qui correspond aux coordonnées de l'axe de la "position Z" de la Figure 4.15.

Puis, nous regardons les écarts obtenus avec une valeur (issue d'une trajectoire) de référence comme nous pouvons le voir dans la Figure 4.16.

Ainsi, nous pouvons voir (excepté pour un point) que plus le pas de temps est petit, mieux la trajectoire de la particule est résolue. Et, clairement, au-delà de  $dt \geq 2\Delta t_{coll,théo}$ , les résultats divergent. Le critère sur le pas de temps est donc une condition importante à prendre en compte, qui dépend de la masse de la particule et de la constante de raideur. Plus  $k$  est petit, plus la trajectoire de la particule sera facile à étudier (pas de temps plus grand).

Selon l'expression (4.8), il faut que  $k$  ne soit pas trop petit et respecte cette valeur minimale. En effet, à partir d'un cas test avec les conditions suivantes : 1 particule/paquet,  $d_p=750 \mu\text{m}$ ,  $\rho_p=10000 \text{ kg/m}^3$ ,  $k=1 \text{ N/m}$  ( $< k_{théo} = 1896 \text{ N/m}$ ),  $u_{p,ini}=1 \text{ m.s}^{-1}$ , avec gravité,  $dt = 0,4 \text{ ms}$  ( $\Delta t_{coll,théo} = 5,8 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ ), et  $e=0,1$ , nous obtenons un comportement similaire à celui pour  $dt = 0,01 \text{ s}$  dans la Figure 4.15.

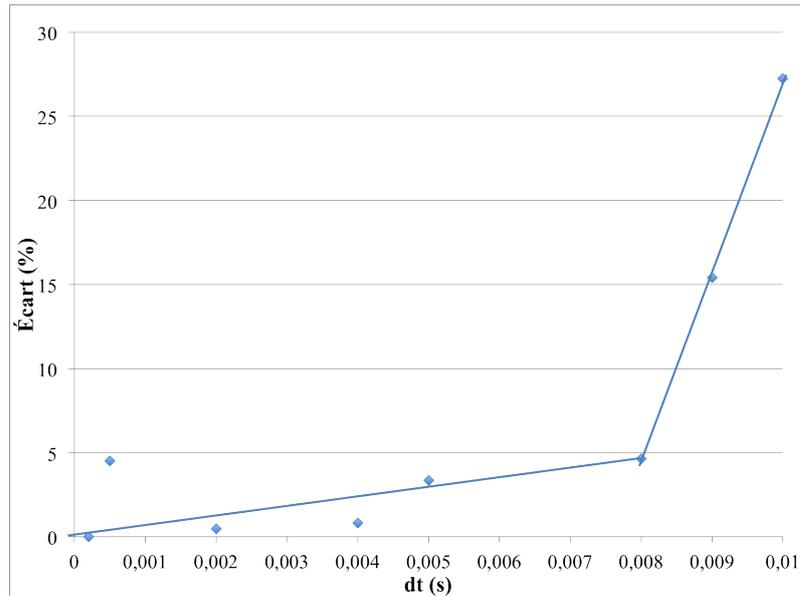


Figure 4.16 – Écart avec une valeur de référence entre les trajectoires de particules obtenues pour différents pas de temps de la particule.

Ce qui prouve que même si nous respectons le critère de convergence pour  $dt$ , il faut également que celui de la constante de raideur  $k$  soit respecté. Cette dernière est inversement proportionnelle à la distance d'interpénétration entre deux particules, sachant que plus la particule est rigide (plus  $k$  est grand), plus cette distance devrait être petite afin de refléter le comportement physique des particules.

Il faut donc trouver un compromis, en respectant ces deux critères, entre la précision des résultats et la vitesse de calcul.

#### 4.2.2.2 Vérification de la cohérence du modèle de collision en DEM

Une fois les critères de convergence connus, nous avons vérifié que les résultats numériques sont cohérents avec la description du modèle de collision théorique. Le but est de comprendre le modèle d'interaction qui est implémenté sous Ansys Fluent. Pour cela, un cas test où nous laissons tomber une particule sous l'effet de la gravité contre un mur a été étudié. La particule tombe sans vitesse initiale, d'une hauteur de 30 cm, avec 1 particule/paquet, un coefficient de restitution  $e=0,5$  et une constante de raideur  $k_n=1000$  N/m. Pour évaluer les résultats, nous avons développé un code analytique en langage fortran afin de comparer les trajectoires verticales en  $Z$  obtenues par simulation numérique et par la théorie.

Nous avons donc un bilan basé sur le principe fondamental de la dynamique à prendre en compte à deux instants différents : lors de la descente et lors de la montée de la particule.

La loi de traînée utilisée est celle définie par défaut dans Ansys Fluent, correspondant à la corrélation de Morsi et Alexander (1972) [246]. Pour simplifier notre étude, nous avons pris une valeur moyenne du coefficient  $C_d$ , qui est une fonction du nombre de Reynolds. Sachant que la vitesse de la particule est comprise entre 0 et 2 m.s<sup>-1</sup> (en valeur absolue), nous avons pris une valeur pour  $C_d$  correspondant à 1 m.s<sup>-1</sup>.

Lors de la descente, nous avons le bilan suivant :

$$m_p \vec{a} = \vec{P} + \vec{F}_f = m_p \vec{g} - C_d \frac{\rho_{air} \cdot Section}{2} u_p^2 \vec{u}_p \quad (4.10)$$

Par intégration, nous obtenons :

$$u_p(t) = V_o \cdot \tanh\left(\frac{t}{T}\right) \quad (4.11)$$

avec :  $V_o = \left(\frac{2m_p \cdot g}{C_d \cdot \rho_{air} \cdot Section}\right)^{1/2}$  et  $T = \frac{V_o}{g}$ .

Lors de la montée, après rebond, le bilan devient :

$$m_p \vec{a} = \vec{P} + \vec{f} = -m_p \vec{g} - C_d \frac{\rho_{air} \cdot Section}{2} u_p^2 \vec{u}_p \quad (4.12)$$

Par intégration, nous obtenons :

$$u_p(t) = V_o \cdot \tan\left[-\frac{t}{T} + \arctan\left(\frac{u_{p,choc} \cdot e}{V_o}\right)\right] \quad (4.13)$$

Les résultats de la simulation numérique sous Ansys Fluent et théorique sont présentés dans la Figure 4.17.

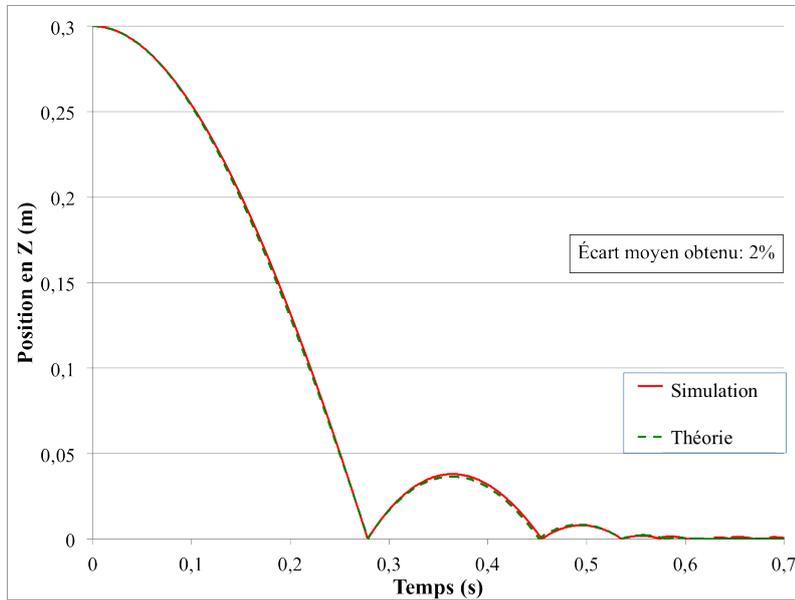


Figure 4.17 – Évolution de la chute d'une particule sans vitesse initiale, sous gravité, impactant une paroi : comparaison entre résultats de simulation en DEM et théorie.

En moyenne, nous obtenons environ 2% d'écart entre les deux courbes. Cet écart peut être dû soit à la précision des logiciels, soit aux algorithmes de résolution des équations qui ne sont pas les mêmes. Néanmoins, nous pouvons dire que les résultats sont cohérents, et être rassuré sur l'implantation du modèle de collision en DEM implanté dans Ansys Fluent, sous réserve que les paramètres numériques de l'étude soient bien choisis.

### 4.2.2.3 Coefficient de restitution : $e$

Nous avons étudié l'influence du coefficient de restitution sur la dynamique globale du lit fluidisé peu profond. Pour cela, nous avons étudié un cas de référence avec les conditions suivantes : une hauteur constante de lit ( $n_p = 9$  couches de particules), un type de particule (bronze) et une vitesse constante d'entrée de gaz ( $u_f = 0,39 \text{ m.s}^{-1}$ ),  $k = 100 \text{ N.m}^{-1}$  (qui est le même pour les collisions part/part ou part/paroi). Nous faisons alors varier un seul paramètre, le coefficient de restitution (identique pour les collisions part/part ou part/paroi), pour les mêmes conditions de fonctionnement. Nous enregistrons la différence de pression (entre la mesure de pression au travers du lit et  $P_{atm}$ ) via une moyenne massique surfacique en entrée du réacteur dans le temps pour chaque simulation. Les courbes obtenues ont la forme d'un signal oscillant, auxquelles nous appliquons une FFT, qui permet de lire la fréquence caractéristique du lit de battement. Les résultats sont présentés dans la Figure 4.18, où les fréquences de battement du lit sont directement comparées à celle obtenue expérimentalement pour ce cas (c'est-à-dire  $f_{exp} = 16,5 \text{ Hz}$ ).

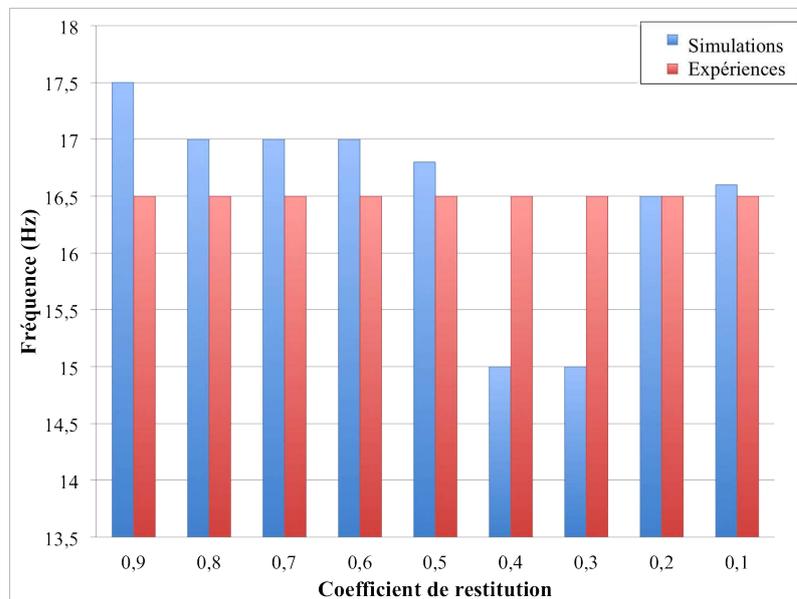


Figure 4.18 – Fréquences de battement du lit en fonction du coefficient de restitution (part/part et part/paroi) obtenues par la simulation numérique sous Ansys Fluent : comparaison avec la fréquence expérimentale pour les mêmes conditions d'entrée ( $f_{exp} = 16,5 \text{ Hz}$ ).

Dans ce graphique, nous observons que la fréquence du lit diminue avec la diminution du coefficient de restitution, à l'exception des deux derniers points ( $e = 0,1$  et  $e = 0,2$ ) où des artefacts sont apparus dus à des signaux de pression de faible amplitude. La fréquence du signal numérique de pression était à peine « lisible », et ne permettait pas de décrire avec précision le comportement du lit fluidisé. Ce qui est confirmé par la Figure 4.19, où nous voyons que les points obtenus sont plus dispersés autour des mesures expérimentales. Nous pouvons également remarquer que moins il y a de particules et plus le coefficient de restitution a une influence sur les résultats finaux de fréquence de battement du lit.

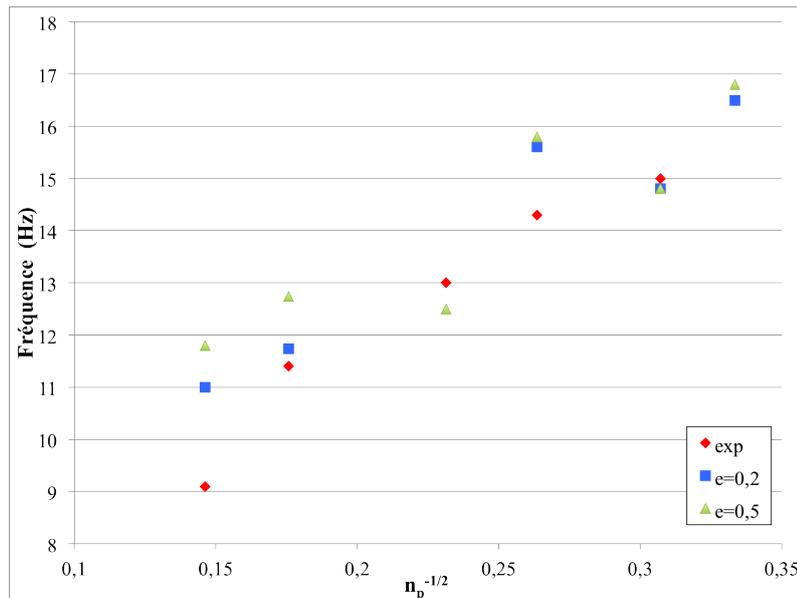


Figure 4.19 – La fréquence de battement du lit en fonction de  $n_p^{-1/2}$  ( $k = 100 \text{ N.m}^{-1}$ ) : influence du coefficient de restitution et comparaison avec les résultats expérimentaux.

Néanmoins, les résultats numériques sont en accord avec les résultats expérimentaux, avec en moyenne 10 % d'erreur, et une tendance respectée, la fréquence de battement du lit augmente bien avec  $n_p^{-1/2}$ .

La fréquence se rapprochant le plus de la valeur expérimentale correspond à  $e = 0,5$  (voir Figure 4.18); or, cette valeur n'est pas en prendre en compte en terme de valeur optimale étant donné que la constante de raideur a été mise arbitrairement. Elle ne correspond à aucune donnée "physique" caractérisant le matériau utilisé.

La littérature montre une disparité des mesures expérimentales du coefficient de restitution pour des billes d'un même matériau car le bronze est dérivé d'un mélange de plusieurs métaux dont les proportions peuvent varier sensiblement.

Typiquement, le bronze est composé de plus de 60% de cuivre et une proportion variable d'étain, d'aluminium, de plomb, de béryllium, de manganèse et de tungstène, et, accessoirement, de phosphore et de silicium, mais pas dans des quantités importantes de zinc. Ces proportions peuvent fortement varier d'un bronze à l'autre [5]

Malheureusement, nous ne connaissons pas la composition exacte des particules de bronze utilisées dans nos expériences; par conséquent, la valeur exacte du coefficient n'est pas connue.

De plus, d'autres paramètres sont à prendre en compte pour caractériser le coefficient de restitution. Notamment, la nature du matériau influence fortement les propriétés mécaniques (collisions) particules (voir Figure 4.20). Et il en est de même avec les vitesses des particules qui génèrent des variations de coefficient de restitution : plus la vitesse de collision est importante plus le coefficient de restitution est petit (Figure 4.21). Et dans ce dernier graphique (Figure 4.22), la taille des particules de même nature influe également sur le coefficient de restitution.

Nous pouvons donc conclure par cette analyse de la littérature qu'il est très difficile de déterminer avec précision le coefficient de restitution d'une particule.

#### 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

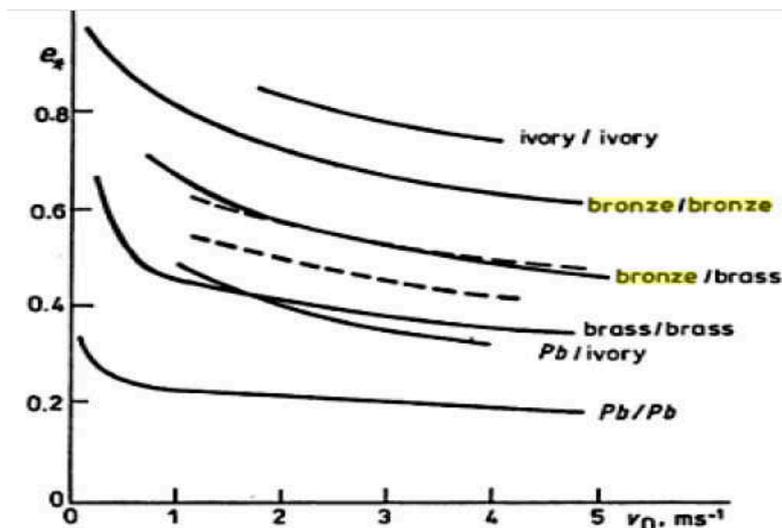


Figure 4.20 – Coefficients de restitution entre des particules sphériques de même taille. Les lignes correspondent à la meilleure estimation à partir des résultats expérimentaux suivant les travaux de Stronge (2004) [310].

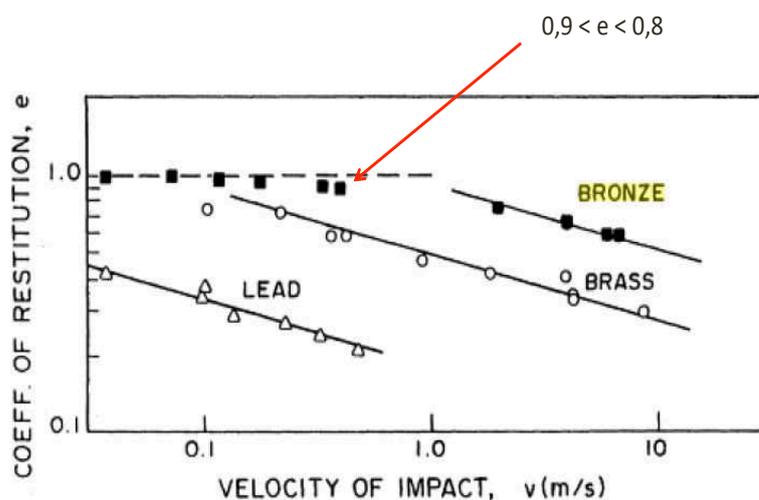


Figure 4.21 – Variation du coefficient de restitution en fonction de la vitesse d'impact des particules [138]. Carré : bronze, Rond : laiton, triangle : plomb.

Par rapport à la littérature, nous retenons dans notre cas une valeur comprise entre 0,8 et 0,9 pour le coefficient de restitution suivant la Figure 4.21, correspondant aux vitesses où l'on travaille. En effet, pour le bronze la plupart des études s'accordent pour cette valeur moyenne.

Finalement, nous appliquerons un coefficient de restitution égal à 0,85 pour nos prochaines simulations.

#### 4.2.2.4 Constante de raideur : k

Expérimentalement, un corps ne peut résister à la sollicitation appliquée qu'en se déformant, un essai de traction donne accès à la raideur  $k$  de l'éprouvette définie comme le rapport de la force  $F$  de traction à l'allongement  $\Delta l$  résultant (Illustré en Figure 4.23).

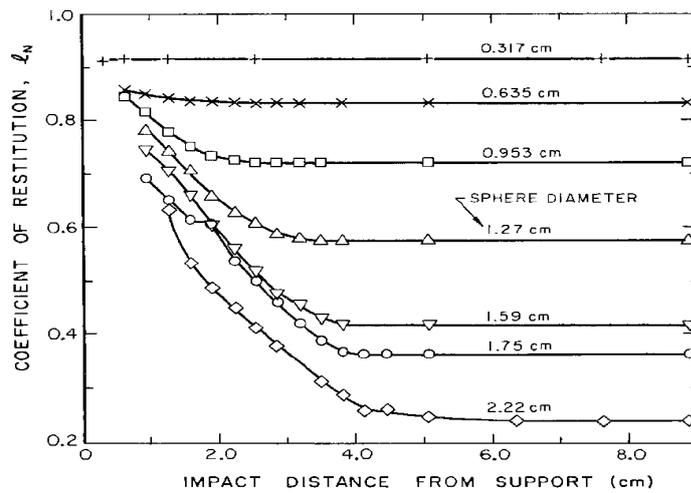


Figure 4.22 – Variation du coefficient de restitution en fonction de la distance d'impact pour des particules sphériques en acier. Résultats obtenus par Sondergaard (1990) [305].

La raideur  $k$  prend en compte à la fois la géométrie de l'éprouvette et la rigidité intrinsèque du matériau. L'expérience a montré que pour étirer de la même quantité  $\Delta l$  deux éprouvettes du même matériau de même longueur initiale  $l$  mais d'aire de section droite  $S$  différentes, la force  $F$  à appliquer varie proportionnellement à  $S$ . Elle a également montré qu'à section  $S$  et à force  $F$  fixées, l'allongement résultant  $\Delta l$  varie proportionnellement à la longueur initiale  $l$  :

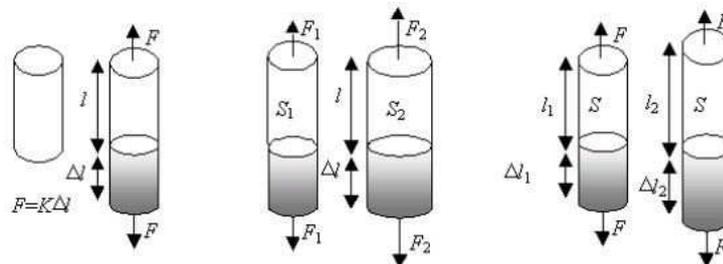


Figure 4.23 – Schéma illustratif de la déformation résultante d'une force de traction appliquée à un solide.

Il en résulte que la raideur  $k$  varie proportionnellement à  $S$  et inversement proportionnellement à  $l$  de sorte que la relation  $F = k \cdot \Delta l$  se met sous la forme :

$$\frac{F}{S} = E \frac{\Delta l}{l} \quad (4.14)$$

La quantité  $E$  (module d'Young) est une caractéristique intrinsèque du matériau indépendante de la géométrie de l'éprouvette : sa rigidité. Les variables décrivant l'état mécanique local, indépendamment de la géométrie de la structure, seront donc :

- la contrainte  $\sigma = \frac{F}{S}$  : densité surfacique de force
- la déformation  $\varepsilon = \frac{\Delta l}{l}$  : variation relative de longueur

## 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

---

Il est donc possible de mesurer  $k$ . La constante de raideur dépend du matériau : plus le matériau est "dur", moins il se déforme, plus  $k$  est élevé.

La façon la plus simple et la plus intuitive de modéliser les phénomènes mécaniques, décrits ci-dessus, est d'utiliser des combinaisons d'éléments mécaniques linéaires en série ou en parallèle afin de représenter la dynamique système ayant les caractéristiques appropriées. Cundall et Strack (1979) [73] a proposé un modèle linéaire parallèle de ressort amorti dans la direction normale et un modèle linéaire de ressort amorti parallèle en série avec glissement pour la direction tangentielle. Le ressort permet une réponse élastique proportionnelle à la force appliquée tandis que l'amortisseur permet la dissipation d'énergie (vitesse) due à des déformations plastiques.

Une étude a été menée par Di Renzo & Di Maio (2004) [97] sur différents modèles existants pour traiter les collisions des particules en DEM. La comparaison macroscopique souligne que l'accord du modèle linéaire simple est exceptionnellement bonne, indiquant qu'aucune amélioration significative n'est possible à l'aide des modèles H-MDns (Hertz-Mindlin and Deresiewicz, no-slip) et H-MD (Hertz-Mindlin and Deresiewicz).

À partir de ces travaux, le paramètre  $k_n$  (projection normale de  $k$ ) ne semble pas avoir d'influence sur les profils de vitesse des particules obtenues. Néanmoins, ce paramètre reste essentiel à la prise en compte des collisions, car il permet de définir le temps caractéristique ( $\approx \pi \sqrt{\frac{m_p}{2k}}$ ) de contact entre particule/parois et particule/particule. Plus la valeur de  $k$  est petite, plus le temps de contact sera grand, et donc, d'un point de vue numérique, cela permet de fortement diminuer le temps de calcul des simulations en écoulement granulaire.

La méthode pour l'évaluation des paramètres du modèle linéaire est peu développée dans la littérature. Il est mentionné que les constantes sont liées aux propriétés mécaniques du matériau mais aucun auteur ne suggère une façon de le faire. Le bon choix des paramètres peut être d'une importance cruciale en fonction du système à simuler et il est intéressant de souligner quelles sont les implications d'une valeur incorrecte pour  $k_n$ ,  $k_t$ .

La meilleure façon de choisir les valeurs de ces paramètres est de les calculer à partir des propriétés mécaniques réelles du système ou de les déduire par des mesures expérimentales directes. Par exemple, le coefficient de frottement  $\mu$  peut être déterminé par des expériences similaires à celles menées par Kharaz et al. (2001) [200]. D'un autre côté, la constante élastique tangentielle et normale peut être directement calculée à partir du module d'Young  $E$  et du coefficient de Poisson  $\nu$  des matériaux. Généralement, les constantes de raideur utilisées en simulation sont plus petites que celles mesurées expérimentalement car cela permet de réduire le pas de temps. En effet, en diminuant la constante élastique, le temps de contact ( $\Delta t_{coll} \propto k^{-1/2}$ ) augmente et, par conséquent, le pas de temps est augmenté. Tsuji et al. (1993) [326] ont rapporté, à partir de leurs expériences numériques, que les erreurs étaient négligeables pour la simulation des lits fluidisés en faisant varier de plusieurs ordres de grandeur la constante de raideur. Cette constante était  $800 \text{ N.m}^{-1}$ . Tandis que d'autres auteurs utilisent directement une valeur réaliste, tels que Xu et Yu (1997) [352] dans leur travail sur la simulation DEM de lits fluidisés qui affirment avoir utilisé une valeur réaliste pour la constante de raideur ( $k_n = 50\,000 \text{ N.m}^{-1}$ ). Le Tableau 4.5 présente différentes valeurs utilisées dans la simulation de lits fluidisés denses via le modèle de "sphères molles" pour traiter les collisions.

Tableau 4.5 – Valeurs utilisées pour la constante de raideur en simulation DEM.

Références bibliographiques	Constante de raideur $k_n$ (N.m <sup>-1</sup> )
Oevermann et al. (2009) [258]	800
Zhou et al. (2004) [368]	800
Huilin et al. (2006) [182]	800
Zhong et al. (2006) [367]	800
Garg et al. (2010) [132]	100 000
Xu et Yu (1997) [352]	50 000
Navarro & de Souza Braun [253]	$7,94 \cdot 10^4$
Di Renzo & Di Maio (2004) [97]	$10^3, 10^4, 5 \cdot 10^4, 10^5, 10^6, 1,72 \cdot 10^7$

Suivant Di Renzo et al. [97], la raison pour laquelle le modèle linéaire montre un excellent accord avec les expériences est l'indépendance des profils de vitesse normale et tangentielle par rapport à  $k_n$ . Ainsi, le modèle linéaire simple donne de bons résultats, même avec plusieurs ordres de grandeur d'écart pour les valeurs des propriétés caractéristiques du matériau, si le temps de contact appliqué respecte la proportionnalité avec la racine carrée de la constante de raideur.

L'utilisation d'un très faible  $k_n$  peut se justifier par les avantages du modèle linéaire : sa simplicité et un pas de temps qui peut être plus grand, ce qui est très utile pour les simulations de lits fluidisés. Cependant, des précautions doivent être prises lors de l'attribution de valeurs arbitraires, car des chevauchements excessifs sont susceptibles de se produire. De plus, l'augmentation du pas de temps implique des complications possibles si le système à simuler est un lit fluidisé dense où les collisions sont très fréquentes. Enfin, la sélection précise de  $k_n$  doit être effectuée au travers d'études de sensibilité suivant les cas.

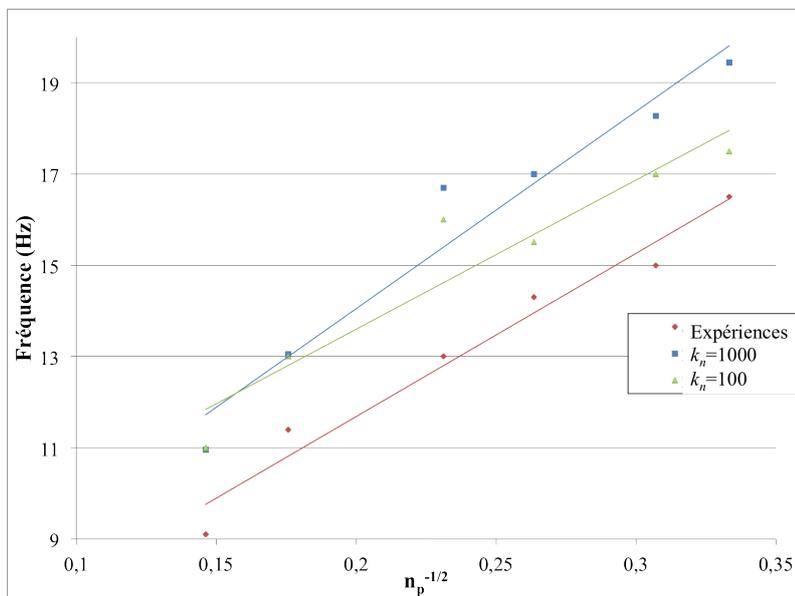


Figure 4.24 – Influence de la constante normale de raideur  $k_n$  sur la fréquence de battement du lit en fonction de  $n_p^{-1/2}$  : comparaison avec les données expérimentales ( $e=0,9$ ).

Des tests ont été effectués pour déterminer l'influence de la constante de raideur  $k_n$  sur le comportement global du bronze à lit de particules (car nous avons uniquement pris en

## 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

compte les interactions normales pour les collisions). Nous nous plaçons dans les conditions expérimentales présentées dans le Tableau. 4.4, et nous faisons uniquement varier la hauteur du lit ( $n_p$ ) pour vérifier si nous retrouvons bien la tendance décrite précédemment :  $f \propto n_p^{-1/2}$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4.24, où nous avons testé deux valeurs de  $k_n$  différentes d'un ordre de grandeur.

Le premier constat est que les résultats obtenus sont moins dispersés que ceux présentés dans la Figure 4.19, sachant que  $e=0,9$  est une valeur proche de celle qui caractérise le bronze dans la littérature. Nous pouvons également remarquer sur ce graphique que la constante de raideur semble avoir une influence sur la pente des fréquences de battement de lit, avec une ordonnée à l'origine plus élevée pour le  $k_n$  le plus faible. La valeur se rapprochant le plus des données expérimentales est  $k_n=1000 \text{ N.m}^{-1}$ . Si la correspondance entre les courbes expérimentale et simulée n'est pas parfaite, cela s'explique par le fait qu'il nous faut également tester la loi de traînée pour trouver celle qui sera la plus adéquate au cas du lit fluidisé peu profond.

Finalement, nous retiendrons que la constante de raideur normale doit avoir une valeur comprise entre 800 et 1000  $\text{N.m}^{-1}$ , valeurs couramment utilisées dans la littérature.

### 4.2.2.5 Loi de traînée

L'équation de conservation de quantité de mouvement pour la phase solide est régie par l'expression suivante :

$$\frac{d\vec{u}_p}{dt} = F_D(\vec{u}_f - \vec{u}_p) + \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho_f)}{\rho_p} + \vec{F} \quad (4.15)$$

Où  $\vec{F}$  est une force d'accélération supplémentaire (force/unité de masse de la particule),  $F_D(\vec{u} - \vec{u}_p)$  correspond à la force de traînée par unité de masse de la particule avec  $C_d$  le coefficient de traînée qui est variable suivant la loi de traînée utilisée,  $\frac{\vec{g}(\rho_p - \rho)}{\rho_p}$  correspond à la force de gravitation par unité de masse.

La grandeur la plus importante relative à une particule dans un écoulement est la force de frottement qu'exerce la phase continue sur la phase solide.

$$F_D = C_D \frac{18\mu_f Re_p}{\rho_p d_p^2} \frac{Re_p}{24} \quad (4.16)$$

Ici,  $u_f$  est la vitesse de phase du fluide, et  $u_p$  est la vitesse des particules,  $\mu_f$  est la viscosité dynamique du fluide,  $\rho_f$  est la masse volumique du fluide,  $\rho_p$  est la masse volumique de la particule, et  $d_p$  est le diamètre de particule.  $Re_p$  est le nombre de Reynolds associé à la particule, qui est défini comme :

$$Re_p = \frac{\rho_f d_p |u_p - u_f|}{\mu_f} \quad (4.17)$$

Elle fait apparaître le coefficient de traînée,  $C_D$  (sans dimension), fonction lui-même du nombre de Reynolds particulaire. Le tableau suivant présente les différentes lois relatives au coefficient et à la traînée pour des particules sphériques.

La loi de traînée à l'échelle d'un lit fluidisé est basée sur une fonction de correction de la traînée d'une sphère isolée par le taux de présence des particules. Cette fonction de correction dépend du nombre de Reynolds basé sur la vitesse relative interstitielle et le taux de vide, comme nous pouvons le voir dans le Tableau. 4.6. Ce tableau résume les lois de traînée testées afin de déduire laquelle est la plus appropriée à notre cas, ainsi que nos premières conclusions.

Tableau 4.6 – Lois de traînée testées avec le logiciel Ansys Fluent.

Références bibliographiques	Coefficient de traînée $C_d$	Commentaires
Morsi et Alexander (1972) [246]	$a_1 + \frac{a_2}{Re_p} + \frac{a_3}{Re_p^2}$	Loi de traînée à l'échelle d'une sphère, peu utilisée en lit fluidisé
Ounis et al. (1991) [261] loi de Stokes -Cunningham	$F_d = \frac{18\mu_g}{d_p^2\rho_p C_d}$ $C_d = 1 + \frac{2\lambda}{d_p} (1, 257 + 0, 4e^{-1,1d_p/2\lambda})$ avec $\lambda$ : le libre parcours moyen moléculaire	Loi de traînée adaptée pour des particules non rigides (bulles ou gouttes)
Syamlal et O'Brien (1989) [314]	$K_{pf} = \frac{3}{4} C_d \frac{(1-\alpha_g)\alpha_g\mu_g Re_p}{d_p^2 u_{t,p}^2}$ $C_d = \left( 0, 63 + \frac{4,8}{\sqrt{Re_p/u_{t,p}}} \right)^2$	
Wen & Yu. (2013) [346]	$K_{pf} = \frac{3}{4} C_d \frac{(1-\alpha_g)\alpha_g\rho_g(u_p-u_g)}{d_p} \alpha_g^{-2,65}$ $C_d = \frac{24}{Re_p} (1 + 0, 15 \cdot Re_p^{0,687}) \cdot \alpha_g^{-1,7}$	Loi de traînée adaptée pour les lits dilués : $\alpha_g > \alpha_p$
Gidaspow. (1991) [139]	si $\alpha_g > 0,8$ : $K_{pf} = \frac{3}{4} C_d \frac{(1-\alpha_g)\alpha_g\rho_g(u_p-u_g)}{d_p} \alpha_g^{-2,65}$ $C_d = \frac{24}{\alpha_g Re_p} (1 + 0, 15(\alpha_g Re_p)^{0,687})$ ; si $\alpha_g \leq 0,8$ : $K_{pf} = 150 \frac{(1-\alpha_g)^2 \mu_g}{\alpha_g d_p^2} + 1, 75 \frac{\rho_g}{d_p} * [1 - \alpha_g(u_p - u_g)]$	Combinaison des lois de Wen & Yu et Ergun ; Loi de traînée adaptée pour les lits denses mais discontinue : saut de valeur de $C_d$ pour $\alpha_g=0,8$

Pour identifier laquelle serait la plus représentative de la dynamique de lit obtenue expérimentalement, nous avons directement comparé les résultats de simulation pour un cas expérimental de référence, en régime fluidisé dense ayant les paramètres suivants :  $n_p=9$ ,  $d_p=304 \mu\text{m}$  et de masse volumique de  $8802 \text{ kg.m}^{-3}$ , dans un réacteur rectangulaire de section  $10^{-4} \text{ m}^2$  et de 2 cm de hauteur, avec une vitesse d'entrée de  $1,6 u_{mf}$ . Pour traiter les collisions particules-particules et particules-parois, nous avons appliqué les mêmes conditions avec  $k_n = k_t = 900 \text{ N/m}$  et  $e=0,85$ . Nous avons donc testé au total 5 corrélations présentées en Figure 4.25. Nous pouvons voir que celle qui donne de meilleurs résultats, avec seulement 5% d'écart avec les résultats expérimentaux est la loi de traînée de Gidaspow.

Ces résultats obtenus sont cohérents car la loi de traînée de Gidaspow a été élaborée pour des lits fluidisés denses. Pour  $\alpha_p > 0,2$  (écoulement dense), celle-ci prend compte de la corrélation d'Ergun pour un lit compact à la limite de la fluidisation, et pour  $\alpha_p < 0,2$  (écoulement dilué), elle reprend la corrélation de Wen & Yu, d'où des résultats relativement proches pour les deux traînées (Gidaspow et Wen & Yu). Cependant, suivant la corrélation de Gidaspow, le passage d'une loi à l'autre implique une discontinuité qui peut poser quelques problèmes lors de la simulation, c'est pour cette raison que Gobin et al. [142] propose de prendre le minimum entre ces deux lois lorsque  $\alpha_p > 0,3$ . La loi de Morsi et Alexander n'est valable qu'à l'échelle d'une particule, ce qui signifie que si les particules sont trop proches les unes des autres, la loi n'est plus valable. En conséquence, La corrélation de Morsi et Alexander ne sera possible que pour des écoulements dilués.

## 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

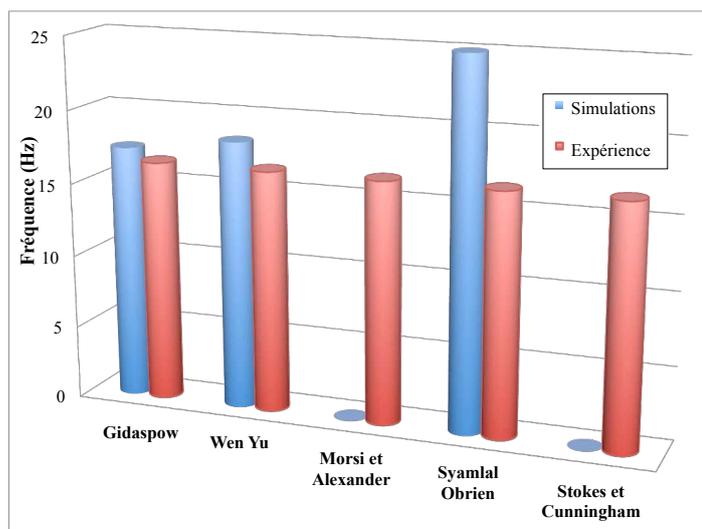


Figure 4.25 – Comparaison entre résultats de simulation en DEM et expérience de référence ( $n_p=9$ ,  $f= 16,5$  Hz) : Fréquences obtenues pour différentes lois de trainée.

Enfin, la loi de Stokes Cuningham n'est applicable que pour des particules non rigides (goutelettes, bulles...).

Nous retiendrons 2 lois de trainée pour nos simulations : celles de Gidaspow et de Wen & Yu (car plus couramment utilisée dans la littérature) qui ne présente pas de discontinuité. De plus, dans un procédé de gazéification, la vitesse de fluidisation en entrée du réacteur sera de l'ordre de 5 à 7 fois  $u_{mf}$ , le lit sera donc plus dilué et, la loi d'Ergun présente dans la corrélation de Gidaspow deviendra moins nécessaire.

### 4.2.2.6 Paquet & Maillage

#### *Définition des interactions entre le maillage et le traitement des paquets.*

Lors de l'évaluation des collisions entre les paquets, il est trop coûteux de procéder à une évaluation directe de la force qui implique l'ensemble des paquets, c'est-à-dire d'évaluer les collisions particules/particules et particules/parois et leurs interactions avec la phase gazeuse dans toute la géométrie simulée avec un bilan de quantité de mouvement échangé pour chaque cellule du maillage, interagissant entre elles. Nous considérons que pour  $N$  paquets, le nombre de paires qui doivent être inspectées à chaque pas de temps serait de l'ordre de  $N^2$ . Pour résoudre ce problème, une approche géométrique est utilisée : le domaine est divisé en un maillage cartésien approprié (où la longueur du bord des mailles est un multiple du plus grand diamètre de paquet), puis l'évaluation de la force est effectuée uniquement pour les paquets qui sont dans des mailles voisines, parce que les particules dans les cellules les plus éloignées de la maille de collision sont, a priori, connues pour être hors de portée (voir Figure 4.26).

Afin d'obtenir des résultats les plus précis et les plus justes possibles, nous devons jouer sur la taille de maillage, notamment pour la phase eulérienne où plus le maillage est fin, mieux sera résolue la dynamique de la phase fluide.

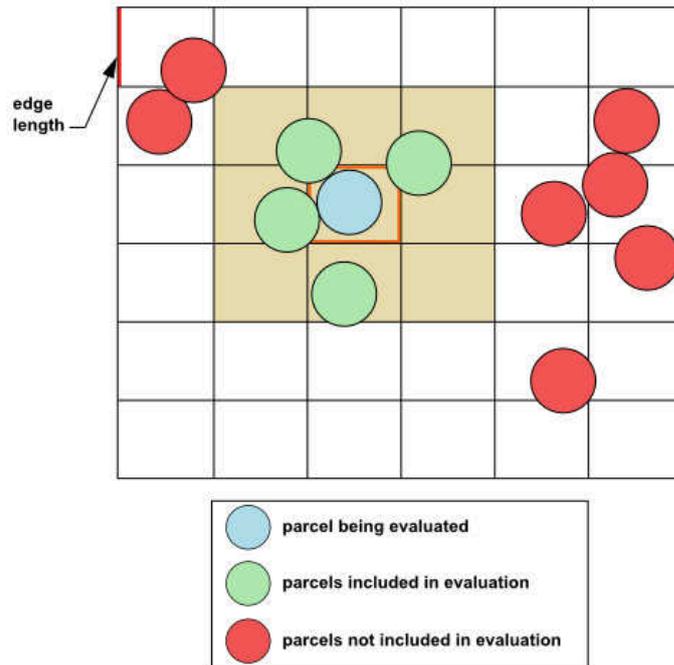


Figure 4.26 – Schéma du maillage utilisé pour évaluer les collisions entre paquets [7].

La phase gazeuse continue et la phase de particules discrètes interagissent l'une avec l'autre par le couplage des équations de quantité de mouvement via le transfert à l'interface (trainée) et par l'intermédiaire des fractions volumiques de chaque phase. La force de traînée intégrée, agissant sur les particules à l'intérieur d'une cellule fluide, est équivalente à un terme ajouté au bilan de quantité de mouvement. Le bilan de quantité de mouvement à l'intérieur d'une cellule de maillage implique le calcul de la fraction de volume occupé par le solide ( $\alpha_g$  doit être nécessairement supérieur à zéro dans une cellule de maillage). De plus, le maillage doit être suffisamment fin afin que l'écoulement soit pleinement résolu. Par conséquent, en DEM, il est nécessaire d'appliquer une grille avec des mailles plus grandes que la taille des particules, même pour de petite géométrie (de l'ordre du centimètre). Nous avons donc voulu connaître la taille optimale du maillage pour obtenir une précision maximum.

Par conséquent, il faut trouver le bon compromis entre la précision de la résolution de l'écoulement (plus le maillage est fin, mieux l'écoulement sera résolu) et le temps de calcul (plus il y a de mailles, plus le calcul est long). Ce compromis est d'autant plus compliqué à mettre en place car à cela s'ajoute une condition : nous devons respecter la condition de taille de maille qui doit être plus grande que la taille des paquets (comme nous allons le voir par la suite).

Pour cela, il faut estimer la taille limite de maille optimale par rapport à la taille du paquet et évaluer l'influence du nombre de particules par paquet sur la dynamique globale d'un lit fluidisé peu profond.

*Influence de la taille du maillage par rapport à la taille de la paquet.*

Nous avons étudié dans cette section l'influence de la taille de maillage (pour un maillage régulier :  $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ ), qui est défini par un facteur  $\beta$  en fonction de la taille du paquet tel que :  $\Delta x = \Delta y = \Delta z = \beta * d_{paquet}$ .

En effet, dans la littérature, Oevermann et al. [258] utilisent des cellules de 2,5 fois plus grandes que la taille des particules (Groupe B/D, suivant Geldart), et ceux de Fries et

#### 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

al. [127] (Groupe B, suivant Geldart), qui estiment que 10 à 20 fois la taille d'un paquet est un bon compromis entre la précision du calcul de la porosité et le temps de calcul numérique.

Suivant la définition d'un paquet ( $m_{paquet} = n_{part/paquet} \cdot m_p$ , avec  $n_{part/paquet}$  le nombre de particules par paquet) dans Ansys Fluent, la taille de la maille doit être plus grande que la taille du paquet, dont le diamètre est donné par la relation suivante :

$$d_{paquet} = d_p \cdot n_{part/paquet}^{1/3} \quad (4.18)$$

Nous avons testé la taille du maillage, et donc la valeur de  $\beta$ , qui serait la plus optimale pour résoudre un problème multiphasique en DEM. L'étude est basée sur le bilan thermique (gaz/particule) entre une particule de verre (1 part/paquet,  $d_p = d_{paquet} = 1$  mm,  $\rho_p = 1550$  kg.m<sup>-3</sup>,  $Cp_p = 1680$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) à une température initiale de 300 K, sans gravité, et un gaz ( $\rho_g = 1224$  kg.m<sup>-3</sup>,  $Cp_g = 1006,43$  J.kg<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) à 1000 K et une vitesse de 0,01 m/s.

Pour pouvoir évaluer les résultats issus de la simulation numérique, nous avons procédé à un bilan 0D, évalué pour un paquet de particule, obtenu à partir des hypothèses suivantes :

- les phases gazeuses et particulaires sont dissociées ;
- le paquet est immobile ;
- la conduction de la chaleur est négligée devant les termes convectifs ;
- le paquet est considéré comme un milieu homogène.

Dans ce cas, le bilan thermique peut être écrit comme un bilan enthalpique, sachant que  $h = \int Cp dt$ , tel que :

$$\begin{aligned} \dot{m}_g Cp_g (T_{g,x} - T_{g,x+dx}) + \frac{m_g Cp_g (T_g(t+dt) - T_g(t))}{dt} &= hS(T_g(t) - T_p(t)) \\ &= \frac{m_p Cp_p (T_p(t+dt) - T_p(t))}{dt} \end{aligned} \quad (4.19)$$

Avec  $\dot{m}_g Cp_g (T_{g,0} - T_g)$  qui représente la chaleur transportée par le gaz,  $\frac{m_g Cp_g (T_g(t+dt) - T_g(t))}{dt}$  qui est la chaleur stockée par le gaz,  $hS(T_g(t) - T_p(t))$  constitue l'échange de chaleur entre les phases gazeuse et particulaire et  $\frac{m_p Cp_p (T_p(t+dt) - T_p(t))}{dt}$  est la chaleur stockée par les particules.  $m_k$ ,  $Cp_k$ ,  $T_k$ , sont respectivement la masse, la capacité thermique massique, la température de la phase  $k$ ,  $h$  est le coefficient de transfert par convection,  $S$  est la surface d'échange et  $t$  est le temps.

Ainsi, nous avons comparé les puissances calculées pour chaque phase à partir de leurs températures respectives grâce à l'équation (4.19). Si le bilan est bouclé, nous devrions retrouver la même puissance échangée pour chacune des phases.

Nous avons répertorié les différents cas testés pour la simulation numérique dans le Tableau. 4.7. Ces cas se différencient par la variation de la taille de maille (par un facteur  $\beta$ ) tout en conservant le nombre de mailles total (et donc en faisant varier la géométrie d'un facteur  $\beta$  également).

Tableau 4.7 – Tests de la taille de maille optimale à l'échelle d'une particule froide injectée dans un volume de gaz chaud. Données communes à chaque simulation :  $\rho_p = 1550 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $d_p=1 \text{ mm}$ ,  $Cp_p = 1680 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $\rho_g=1,224 \text{ kg.m}^{-3}$ ,  $Cp_g = 1006,43 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $u_g=0,01 \text{ m.s}^{-1}$ ,  $\Delta t=0,01\text{s}$ .

Taille des mailles carrées (mm)	2	2,5	3,75	1,875	1	1,25
Section (m <sup>2</sup> )	$6,4.10^{-5}$	$1.10^{-4}$	$2,25.10^{-4}$	$5,625.10^{-5}$	$1.10^{-4}$	$2,5.10^{-5}$
Hauteur (mm)	16	20	30	15	20	10

Par ce processus, nous voulons uniquement tester les interactions entre les phases continue et discrète en fonction de la taille du maillage et à celle d'un paquet.

Lors de la simulation numérique, nous suivons les températures de chaque phase, dont nous déduisons les puissances thermiques (via l'Équation. (4.19)) à chaque pas de temps. Nous les comparons ensuite entre elles, dont les écarts sont présentés en Figure 4.27.

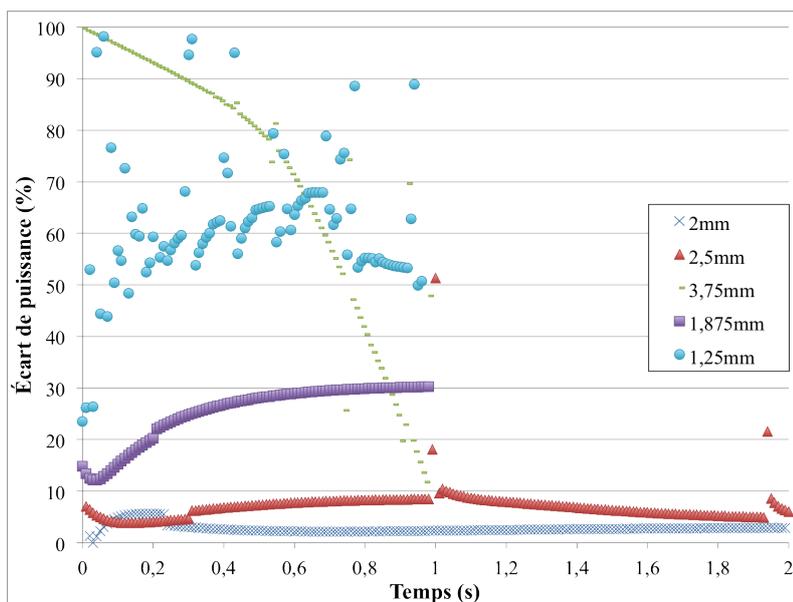


Figure 4.27 – Étude numérique de l'influence de la taille de maille sur la résolution des transferts thermiques entre les phases continue et discrète : écarts de puissance (écart  $= \frac{P_{part}-P_{gaz}}{P_{part}} * 100$ ) en fonction du temps de simulation.

Dans ce graphique, le meilleur résultat a été obtenu avec 3% d'écart pour une taille de maille correspondant à deux fois le diamètre du paquet (2 mm). Dans les résultats obtenus, nous pouvons voir que pour des tailles de mailles au delà de  $2d_{paquet}$ , les écarts entre les puissances sont plus importants. Quand la taille de maille se rapproche de la taille d'un paquet (taille maille = 1,25 mm) le calcul diverge; et plus on augmente la taille de la maille (au-dessus de  $2d_{paquet}$ ) plus les écarts sont significatifs. Ainsi, la taille de la grille de maillage a une influence importante sur les résultats. La difficulté majeure pour les futures simulations va être de trouver le bon compromis entre la précision des résultats, pour la résolution de la phase continue, le temps de calcul et la taille de la géométrie.

#### 4.2.2.7 Nombre de particules par paquet

Pour pouvoir simuler des lits fluidisés de grande taille (voire à l'échelle industrielle), il est nécessaire de comprendre l'influence du nombre de particules par paquet. Pour cela, nous avons fait une étude basée sur l'expérience de référence de lit fluidisé peu profond, dont les données sont décrites dans la section précédente, que nous avons simulé en faisant varier les paramètres de collisions tels que la constante de raideur, le coefficient de restitution, la traînée et le nombre de particules par paquet.

Les paramètres imposés dans les simulations de lits fluidisés peu profonds de cette étude sont décrits dans la section 4.2.1 (p.115). Nous avons regardé l'influence du nombre de particules par paquet sur le comportement dynamique global du lit (fréquence) suivant deux critères : le premier est de conserver un diamètre de particule constant et de faire varier le nombre de particules à l'intérieur du paquet ( $d_p = \text{constante}$ ,  $d_{paquet}$  variable) ; et inversement, le deuxième critère est de conserver un diamètre de paquet constant en faisant varier le diamètre des particules à l'intérieur (plus  $d_p$  est petit, plus le nombre de particules par paquet est important). En effet, le diamètre du paquet est défini suivant l'expression (4.18), que nous avons déjà expliqué dans la section 4.2.2.6 (p. 130). De plus, comme nous l'avons démontré précédemment, la taille des cellules du maillage doit être environ 2 fois plus grande que le diamètre du paquet (ici, nous utilisons la valeur 1,65).

De ce fait, en faisant varier la taille du paquet, pour pouvoir conserver le même nombre de mailles dans toutes les simulations, nous devons augmenter la géométrie de référence proportionnellement à l'augmentation de la taille de paquet (cube de 1cm de côté sur une hauteur de 2cm) :  $\beta = \frac{d_{paquet}}{d_p}$ .

Les configurations numériques sont résumées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 – Tableau de données de simulation pour l'étude de l'influence du nombre de particules par paquet suivant deux critères : à  $d_p$  constant dans un premier temps, et à  $d_{paquet}$  constant dans un second temps. Pour chacune de ces configurations, la masse de lit surfacique est conservée.

<i>Premier critère : <math>d_p</math> constant</i>					
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{paquet}$ ( $\mu\text{m}$ )	nombre de particules/paquet	$n_{tot}$	taille de maille ( $\mu\text{m}$ )	facteur multiplicatif géométrie $\beta$
304,12	304,12	1	9730	500,00	1,00
304,12	328,47	2	19460	540,03	1,08
304,12	343,60	3	29190	564,92	1,13
304,12	354,76	4	38920	583,26	1,17
304,12	363,67	5	48650	597,91	1,20
304,12	371,11	6	58380	610,14	1,22
304,12	377,52	7	68110	620,68	1,24
304,12	383,17	8	77840	629,96	1,26
304,12	388,21	9	87570	638,26	1,28
304,12	410,89	15	145950	675,53	1,35
304,12	424,23	20	194600	697,48	1,39
304,12	434,88	25	243250	714,98	1,43
304,12	443,78	30	291900	729,62	1,46
<i>Second critère : <math>d_{paquet}</math> constant</i>					
$d_p$ ( $\mu\text{m}$ )	$d_{paquet}$ ( $\mu\text{m}$ )	nombre de particules/paquet	$n_{tot}$	taille de maille ( $\mu\text{m}$ )	facteur multiplicatif géométrie $\beta$
100	500	125	1125000	822,04	1,64
150	500	37	333333	822,04	1,64
200	500	16	140625	822,04	1,64
250	500	8	72000	822,04	1,64
300	500	5	41667	822,04	1,64
350	500	3	26239	822,04	1,64
400	500	2	17578	822,04	1,64
450	500	1,4	12346	822,04	1,64
500	500	1	9000	822,04	1,64

## 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

Dans la Figure 4.28, nous reportons les résultats en fréquence obtenus pour les deux études à  $d_p$  constant et à  $d_{paquet}$  constant.

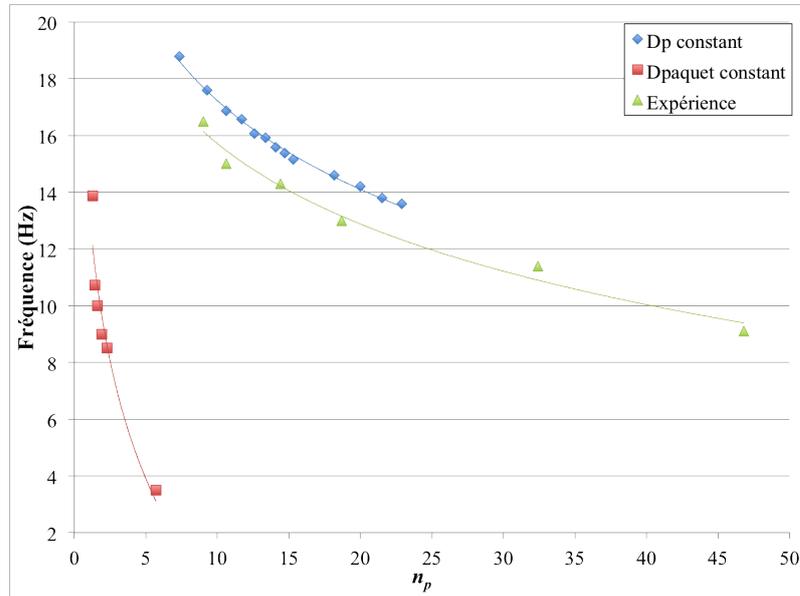


Figure 4.28 – Fréquence en fonction du nombre total de particule dans le lit : comparaison avec les résultats expérimentaux.

La courbe représentative de la fréquence obtenue pour un diamètre de particule constant, et à diamètre de paquet variable (nombre de particule par paquet différent) diminue globalement lorsque le nombre de particules par paquet augmente, avec une tendance similaire à celle obtenue expérimentalement. Contrairement à celle obtenue avec un diamètre de paquet constant (et donc un diamètre de particule variable, permettant de faire varier le nombre de particules par paquet), dont l'allure décrite par les résultats est bien différente que celle décrite expérimentalement. Ceci prouve que le modèle DEM prend bien en compte le diamètre de particule pour faire de bilan des forces, notamment pour l'interaction avec le fluide (trainée).

Cependant, nous remarquons un décalage avec la courbe expérimentale : la fréquence est plus élevée pour celle représentant la fréquence à diamètre de particules constant. Ceci est probablement dû au fait qu'en augmentant le nombre de particule par paquet,  $n_{part/paquet}$ , le nombre de collisions interparticulaires,  $n_{coll}$ , traité est réduit d'autant de fois le nombre de particules comprises dans un paquet :  $\frac{n_{coll}}{n_{part/paquet}}$ . L'effet de moyenne pour le traitement des collisions a donc un impact important sur la dynamique globale du lit.

Sachant que nous travaillons sur des lits fluidisés peu profonds, il faudrait voir si à une échelle plus grande, l'influence du nombre de particules par paquet est aussi important, et déterminer ainsi quelle serait la limite du nombre de particules par paquet qu'on peut envisager pour rester représentatif de la dynamique globale d'un lit fluidisé dense.

Puis, comme nous l'avons vu dans les expériences (voir Figure 4.12), plus le diamètre des particules est petit et plus la fréquence de battement du lit est importante. De ce fait, la courbe à diamètre de particule constant présente des valeurs en fréquence supérieure à celle à diamètre de paquet constant. L'effet que nous pouvons percevoir est que plus le nombre de particules par paquet est important, plus la fréquence de battement du lit est grande (suivant la courbe à  $d_{paquet}$  constant).

C'est ce que nous avons essayé d'étudier en regardant les écarts d'amplitude obtenus pour

le signal de pression à partir des résultats des cas à  $d_p$  constant, relevée sur la surface d'entrée du cube, par rapport au centre du signal oscillatoire (voir Figure 4.29).

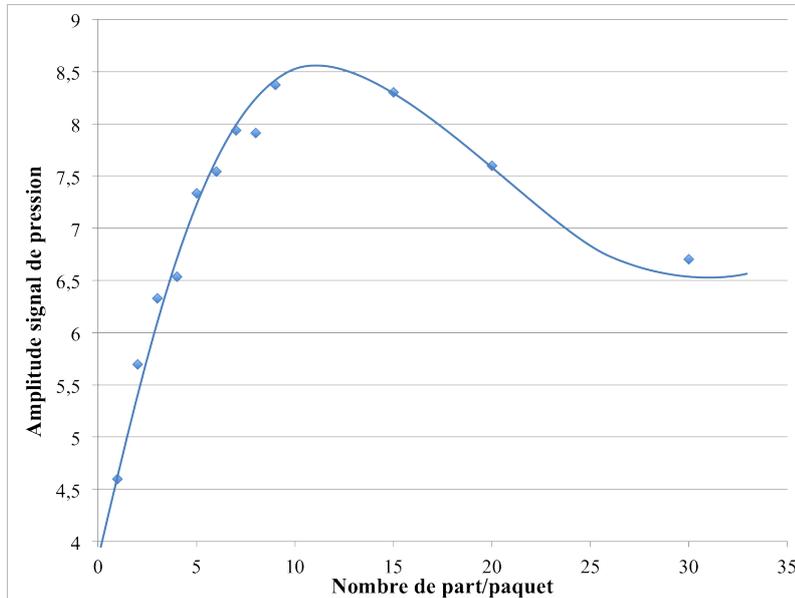


Figure 4.29 – Écarts d'amplitude du signal de pression, relevée sur la surface d'entrée du cube simulé, à partir du centre du signal oscillatoire obtenu, en fonction du nombre de particule par paquet.

La croissance de l'amplitude du signal paraît cohérente, car plus il y a de particules par paquet, plus le lit est lourd (d'où une perte de charge au travers du lit plus importante). À partir d'un nombre compris entre 10 et 15 particules par paquet, l'amplitude sur le signal de pression commence à décroître. L'explication à cette décroissance serait peut être due à l'effet de la moyenne des collisions ; plus le nombre de particules par paquet est important, plus le diamètre du paquet est grand et moins de collisions (ou contacts) sont traitées. Et donc, au-delà de 12 particules par paquet pour ce cas-là, la moyenne collisionnelle devient inexacte, et entraîne des erreurs trop importantes pour être représentative de la dynamique du lit fluidisé.

En conclusion, il faut conserver un nombre suffisamment grand de paquets, et donc un nombre de particules par paquet limité par le nombre de paquets total pour rester représentatif d'un lit fluidisé.

#### 4.2.2.8 Paramètres identifiés : valeurs retenues

Les paramètres numériques retenus pour l'étude du cas de référence ont été établis à partir des différentes études paramétriques menées dans les sous-sections qui suivent. Afin de regrouper tous les paramètres étudiés et valeurs retenues, un tableau récapitulatif (Tableau 4.9) réunit les principales conclusions de l'influence de chacun des paramètres et les valeurs optimales retenues.

Nous rappelons que le but de cette étude numérique est de comprendre l'importance des paramètres qui régissent le modèle DEM, d'en déduire leur influence sur la dynamique globale d'un lit fluidisé dense et de pouvoir reproduire les expériences menées au préalable en lit fluidisé peu profond pour pouvoir quantifier l'exactitude du modèle, dont la configuration est présentée dans le Tableau. 4.4.

#### 4.2. Comparaison mesures expérimentales & résultats numériques sur le lit fluidisé peu profond

Tableau 4.9 – Tableau récapitulatif de la configuration retenue pour les paramètres régissant la dynamique d’un lit fluidisé dense.

Paramètres	Valeurs ou lois retenues	Influence sur la dynamique du lit
Coefficient de restitution $e$	0,85	Joue un rôle sur la valeur de la fréquence de battement du lit $f$ : plus $e$ est important, plus $f$ est grande. La valeur retenue correspond à celles mesurées expérimentalement issues de la littérature appliquées à notre cas, soit $0,8 < e < 0,9$ .
Constante de raideur $k$ ( $\text{N.m}^{-1}$ )	900	Joue un rôle sur la pente décrivant la fréquence du lit en fonction de $n_p^{-1/2}$ .
Loi de traînée $C_d$	Gidaspow ou Wen & Yu	décrivent une dynamique (fréquence) plus proche de nos données expérimentales.
Taille du maillage ( $\Delta x = \Delta y = \Delta z$ )	$2 * d_{paquet}$	Joue un rôle majeur sur la résolution des interactions entre les phases continues et discrètes. Il est donc nécessaire de respecter ce paramètre pour que le système soit correctement résolu numériquement.

#### 4.2.3 Simulation du cas de référence expérimental avec les paramètres retenus

À présent que tous les paramètres influant sur la description dynamique du lit ont été identifiés, nous avons simulé les différents cas expérimentaux nécessaires pour décrire la tendance d’évolution en fréquence en fonction de la hauteur de lit et les comparer aux données expérimentales.

Les résultats finaux sont présentés en Figure 4.30, où sont tracés les fréquences obtenues en fonction du nombre total de particules.

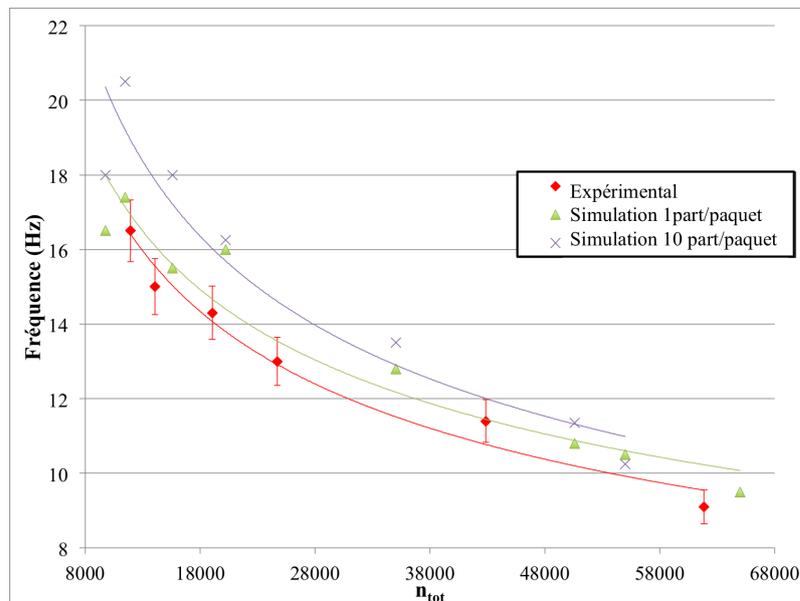


Figure 4.30 – Fréquences de battement du lit en fonction du nombre total de particules simulées.

Nous pouvons voir que les données issues des simulations suivent bien l’allure de la courbe des mesures expérimentales. Et quantitativement, avec des barres d’erreur de 5%, les

résultats numériques et expérimentaux restent proches. Les résultats obtenus avec 10 particules/paquet surestiment la fréquence de battement du lit pour chaque essai. Néanmoins, l'allure des courbes est bien respectée.

Le nombre de particules par paquet a donc bien une influence sur la dynamique globale du lit. En augmentant le nombre de particules dans un paquet, nous diminuons le nombre de collisions simulé par une moyenne au sein d'un paquet. Nous supposons que pour les lits fluidisés peu profonds, ceux-ci ne sont peut-être pas assez grands pour être moyennés, et donc la DEM ne peut être représentative d'un comportement global trop petit à la base. Ce qui expliquerait en partie nos résultats.

## Conclusion

Nous nous sommes orientés vers une approche DEM car elle permettait un bon compromis entre un modèle purement lagrangien (relativement long en temps de calcul) et purement eulérien, nécessitant des lois de fermeture "non physiques" induisant une perte de précision sur les résultats. Cet intermédiaire représente un outil de "scaling" porteur de promesses et d'avenir au sein de la simulation à échelle industrielle. Ainsi, la littérature portant sur la DEM est en plein essor, les études concernant la cohérence et la validité du modèle ne cessent de se multiplier cependant, peu d'études permettent de décrire quantitativement un phénomène. De plus, suivant la méthode de mesure utilisée, pour un même procédé dans les mêmes conditions, les résultats obtenus ne concordent pas. En effet, les grandeurs mesurées (profil de vitesse, de concentration, de bulles) sont généralement moyennées dans le temps et/ou l'espace, ce qui ne nous permet pas de conclure sur la résolution en instationnaire de la grandeur modélisée. C'est en cela que notre étude se démarque car par une expérience simple de mesure de pression en entrée du lit, nous avons pu identifier la fréquence de battement du lit dans son instationnarité et la quantifier expérimentalement pour pouvoir faire une étude comparative en dynamique avec les données issues de simulation.

Dans un premier temps, nous avons présenté notre protocole expérimental afin de déterminer avec précision la fréquence de battement du lit. Puis, nous avons défini les incertitudes de mesure avec notamment la mesure du diamètre de particules. Enfin, pour pouvoir conclure sur la fiabilité des données expérimentales obtenues, nous avons comparé à des corrélations issues de la littérature les mesures de vitesses minimales de fluidisation. De même pour l'évolution de la fréquence de battement de lit en fonction de la hauteur de lit (ou nombre de particules) que nous avons comparé à une approximation issue de la littérature ; ainsi que la mesure de perte de charge au travers du lit, au minimum de fluidisation, qui a été comparée avec la perte de charge théorique (masse du lit). La vérification du protocole expérimental s'est avérée concluante, nous pouvons donc avoir confiance en nos mesures expérimentales.

Dans un second temps, nous avons étudié le modèle DEM de manière plus approfondie afin de déterminer l'influence de chaque paramètre d'entrée du modèle, notamment sur la prise en compte des collisions interparticulaires. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'influence du coefficient de restitution qui diminue la fréquence de battement du lit lorsque ce dernier décroît. La constante de raideur  $k$  semble plutôt jouer un rôle sur la pente des résultats de fréquence en fonction de la hauteur de lit. La loi de traînée appropriée à ce type de problème, en lit fluidisé dense peu profond, est : celle de Gidaspow ou Wen & Yu. Enfin, l'étude de la taille de maille optimale et du nombre de particule par paquet ont pu mettre en évidence toute la difficulté dans la recherche de compromis à respecter : entre précision et temps de calcul. Cette étude nous a également permis de déduire certains critères qui conditionnent la résolution correcte du système : une valeur maximale à respecter pour le pas de temps particule et une valeur minimale pour la constante de raideur, ainsi qu'une taille de maille optimale correspondants à  $2 * d_{paquet}$ .

Pour finir, les résultats finaux démontrent bien que, tout en respectant les données d'entrée "physiques" caractérisant le matériau, issues de mesures expérimentales de la littérature, nous obtenons des résultats quantitatifs proches de l'expérience avec moins de 5% d'écart

entre les valeurs expérimentales et numériques.

La modélisation DEM a montré sa potentialité à reproduire le mouvement d'un nombre réduit de particules dans un lit fluidisé peu profond. La prochaine étape sera de l'appliquer à un plus grand nombre de particules dans le cas d'un lit fluidisé dense.

## Nomenclature

### Indices :

*n* : normal  
*t* : tangent  
*p* : particules  
*i, j* : particule i, particule j  
*g* : gaz, gravité  
*c, coll* : collision  
*ini* : initial  
*0* : t=0s  
*exp* : expérimental  
*lit* : lit fluidisé  
*part* : particules  
*tot* : total  
*max* : maximum  
*mf* : minimum de fluidisation  
*atm* : atmosphère  
*num* : numérique  
*f* : fluide  
*v* : volumique  
*r* : réacteur  
*théo* : théorie

### Symboles grecs :

*ρ* : masse volumique [ kg · m<sup>-3</sup> ]  
*α<sub>cp</sub>* : limite de compacité maximale pour des particules sphériques ( = 0,64 ) [ - ]  
*α* : fraction volumique [ - ]  
*μ* : viscosité dynamique [ kg · m<sup>-1</sup> · s<sup>-1</sup> ]  
*ν* : coefficient de Poisson [ - ]  
*η* : facteur d'amortissement (dissipation) de la vitesse [ - ]  
*δ* : distance d'interpénétration [ m ]  
*ω* : vitesse angulaire, =  $\sqrt{k/m_p}$  [ rad.s<sup>-1</sup>, N.m<sup>-1</sup>.kg<sup>-1</sup> ]  
*χ* : =  $\eta/(2m_p\omega)$  [ m.N<sup>-1</sup> ]  
*σ* : contrainte [ Pa ]  
*λ* : libre parcours moyen moléculaire [ m ]  
*ε* : fraction d'une longueur [ - ]

### Symboles romans :

*d* : diamètre [ m ]  
*n<sub>p</sub>* : nombre de couches de particules [ - ]

$h$ : hauteur du lit, coefficient de transfert	[ m, J.K <sup>-1</sup> .m <sup>-2</sup> ]
$h_{cp}$ : hauteur du lit à la limite de compacité maximale	[ m ]
$g$ : accélération de la pesanteur	[ m · s <sup>-2</sup> ]
$\Delta P$ : perte de charge du gaz d'un élément $i$	[ Pa ]
$u_f$ : vitesse de fluidisation	[ m · s <sup>-1</sup> ]
$u_{mf}$ : vitesse minimale de fluidisation	[ m · s <sup>-1</sup> ]
$m$ : masse	[ kg ]
$q$ : débit d'air entrant	[ L · min <sup>-1</sup> ]
$d_{moyen}$ : diamètre moyen des particules	[ m ]
$d_{Sauter}$ : diamètre de Sauter	[ m ]
$n_{part}$ : nombre de particules	[ - ]
$N_{tot}$ : nombre total de particules dans le lit	[ - ]
$V_p$ : volume d'une particule sphérique	[ m <sup>3</sup> ]
<i>Section</i> : aire de la section	[ m <sup>2</sup> ]
$S_p$ : surface projetée des particules	[ m <sup>2</sup> ]
$S$ : surface	[ m <sup>2</sup> ]
$Re$ : nombre de Reynolds	[ - ]
$f$ : fréquence de battement du lit	[ Hz ]
$f^*$ : fréquence normée	[ - ]
$\hat{u}_f$ : vitesse de fluidisation normée	[ - ]
$P$ : pression	[ Pa ]
$t$ : temps	[ s ]
$a$ : accélération	[ m.s <sup>-2</sup> ]
$F$ : force	[ N ]
$F_f$ : force de frottement	[ N ]
$k$ : constante de raideur	[ N.m <sup>-1</sup> ]
$e$ : coefficient de restitution	[ - ]
$x, y, z$ : coordonnées cartésiennes	[ m ]
$C_d$ : coefficient de traînée	[ - ]
$E$ : module d'Young	[ GPa ]
$l$ : longueur	[ m ]
$T$ : température	[ K ]
$C_p$ : pouvoir calorifique à masse constante	[ J.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> ]



## Troisième partie

# Modélisation de la gazéification en lit fluidisé dense



## Chapitre 5

# Étude expérimentale de la pyrolyse et de la gazéification d'une particule de biomasse



*Dans ce chapitre, nous présentons la procédure expérimentale mise en oeuvre pour établir les cinétiques globales des réactions de pyrolyse et de gazéification à l'échelle d'une particule isolée dans la plage de températures de 400 °C à 900 °C. Nous réalisons quatre expériences différentes fonctionnant dans les mêmes conditions opératoires, sous atmosphère inerte (diazote) pour la pyrolyse et sous vapeur d'eau pour la gazéification. Nous étudions principalement l'évolution de la taille et de la masse volumique des particules. Nous déterminons les cinétiques chimiques globales pour la pyrolyse et la gazéification. Nous avons expérimenté deux types de pyrolyse : pyrolyse "lente" et "rapide". Le principal résultat obtenu pour la pyrolyse est la dépendance de la masse volumique des particules de bois en température. Nous obtenons une bonne concordance de nos résultats de cinétiques chimiques et des produits obtenus des réactions de pyrolyse et de gazéification avec ceux de la littérature. Nous avons montré que la pyrolyse rapide engendre plus de matières volatiles et moins de charbon de bois que la pyrolyse lente. Néanmoins, dans notre procédé, le charbon obtenu suivant le type de pyrolyse n'a pas beaucoup d'influence sur les produits de gazéification à la vapeur d'eau. La réaction de gazéification est trop lente, de l'ordre de quelques heures et ne peut être modélisée avec notre approche et les moyens dont nous disposons. Les expériences menées ne nous permettent pas de distinguer les différentes réactions, homogènes et hétérogènes, se produisant lors de la phase de gazéification.*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé . . . . .</b>	<b>149</b>
<b>Introduction . . . . .</b>	<b>151</b>
<b>5.1 Étude expérimentale de la pyrolyse rapide . . . . .</b>	<b>153</b>
5.1.1 Introduction . . . . .	153
5.1.2 Particle volume dynamics . . . . .	154
5.1.2.1 Description of the experiments : 1 & 2 . . . . .	154
5.1.2.2 Particle volume evolution during pyrolysis . . . . .	156
5.1.3 Mass particle evolution in TGA process . . . . .	158
5.1.3.1 Description of the experiments : 3, 4, 3 <sub>bis</sub> & 4 <sub>bis</sub> . . . . .	158
5.1.3.2 Dynamics of particle mass loss during pyrolysis . . . . .	159
5.1.4 Coherence of scale change and pooling of TGA/pyrolysis reactors data . . . . .	160
5.1.5 Particle density variation as a function of temperature during pyrolysis . . . . .	161
5.1.6 Extraction of chemical kinetics for pyrolysis reactions . . . . .	162
5.1.6.1 Description of the experiments : 5, 6, 7 & 8 . . . . .	162
5.1.6.2 Composition of pyrolysis gases . . . . .	163
5.1.7 Conclusion . . . . .	169
<b>5.2 Étude expérimentale de la pyrolyse lente . . . . .</b>	<b>171</b>
5.2.1 Introduction . . . . .	171
5.2.2 Évolution du volume des particules . . . . .	172
5.2.3 Évolution de la masse des particules . . . . .	175
5.2.4 Variation de la masse volumique en fonction de la température . . . . .	177
5.2.5 Composition des gaz produits . . . . .	179
5.2.6 Détermination des cinétiques de pyrolyse . . . . .	180
5.2.7 Conclusion sur les essais de pyrolyse . . . . .	182
<b>5.3 Étude expérimentale de la gazéification . . . . .</b>	<b>183</b>
5.3.1 Introduction . . . . .	183
5.3.2 Dispositif expérimental . . . . .	183
5.3.3 Composition des gaz . . . . .	185
5.3.4 Bilans massiques . . . . .	188
5.3.4.1 Masse de carbone C . . . . .	188
5.3.4.2 Taux de dégradation du charbon de bois lors de la gazéification à la vapeur d'eau. . . . .	189
5.3.5 Détermination des cinétiques de gazéification . . . . .	191
5.3.6 Conclusion sur les essais de gazéification . . . . .	197
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>198</b>
<b>Nomenclature . . . . .</b>	<b>200</b>

---

## Introduction

La pyrolyse et la gazéification sont les deux procédés les plus prometteurs pour une valorisation thermique des déchets organiques solides en réponse aux objectifs énergétiques environnementaux actuels et futurs. Si pour la pyrolyse, les déchets traités sont aussi synthétiques (plastiques, composites) que naturels (biomasse), pour la gazéification c'est la biomasse qui est la matière première la plus rencontrée. À ce titre les procédés de conversion thermique de la biomasse - pyrolyse et gazéification notamment - constituent une alternative des plus intéressantes pour produire un gaz à partir de la biomasse [233].

La modélisation de la pyrolyse, en temps que procédé complet ou étape de la gazéification, devient donc une nécessité pour le développement d'une technologie et viable [247]. Le dimensionnement et l'optimisation des installations influent en effet significativement sur leur rendement global.

Dans l'article présenté ci-après, une procédure expérimentale a été développée pour établir toutes les données nécessaires pour la simulation DEM de la pyrolyse du bois à l'échelle d'une particule dans une gamme de température de 400°C - 900°C.

Pour les expériences de référence, nous avons choisi d'utiliser du bois d'hêtre sous forme de tourillon. Nous avons conçu le protocole expérimental afin de mesurer les évolutions du volume et de la masse du tourillon, et d'en déduire la masse volumique des particules au cours des réactions de pyrolyse. Ces expériences ont été menées dans des conditions proches de la gazéification en lit fluidisé dense, c'est-à-dire avec une réaction de pyrolyse rapide (temps de pyrolyse d'une particule de bois d'environ 2 min à température supérieure à 600°C, taux de chauffe supérieur à 250 K/min). De plus, afin de disposer d'un jeu de données complet, nous avons également étudié la pyrolyse lente (taux de chauffe inférieur à 50 K/min). Pour mesurer la composition des gaz de sortie produits lors de la pyrolyse rapide, qui constitue notre première campagne expérimentale, nous avons utilisé un réacteur tubulaire en acier (pour assurer une bonne étanchéité) couplé avec un  $\mu$ GC-TCD (Gas chromatography-mass spectrometry : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse). Tandis que, pour la deuxième campagne expérimentale en pyrolyse lente, nous avons mesuré la composition des gaz directement en sortie du tube en quartz. Dans le but de nous assurer de la fiabilité de nos mesures en  $\mu$ GC-TCD, nous avons réalisé des mesures avec un FTIR (Fourier Transform Infra Red spectroscopie : spectrophotomètres Infra Rouge dotés d'interféromètre à Transformée de Fourier)

La dynamique de perte de masse a été mesurée avec un système ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique). Afin de mettre en commun les données mesurées dans le four cylindrique et l'ATG, nous nous sommes assurés que les particules de bois sont soumises aux mêmes histoires thermiques. À partir des mesures de perte de masse, nous déduisons la cinétique de réaction de pyrolyse.

Les essais de gazéification sont réalisés également dans un four cylindrique avec un réacteur tubulaire en quartz, à la température finale atteinte lors de la pyrolyse, dont la composition des gaz, mesurée par  $\mu$ CG-DCT, sera enregistrée au cours du temps. Comme nous ne pouvons mesurer directement l'évolution de la masse de la particule de charbon au cours du temps, nous ferons une estimation de cette dynamique à partir d'un bilan carbone entre les composés gazeux produits et le charbon initial.

Les réactions de pyrolyse et de gazéification ont été traitées distinctement (dans des fours séparés), afin de déterminer les cinétiques de pyrolyse et de gazéification adaptées à la simulation numérique en DEM.

La mesure du volume de la particule, dont nous avons déduit l'évolution de la masse volumique, montre une forte dépendance en température. Ce résultat préliminaire intéressant nécessite davantage d'investigations pour la généralisation de ces résultats à d'autres biomasses. C'est en cela que notre approche trouve une originalité par rapport aux travaux de la littérature.

Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps les manipulations et résultats expérimentaux obtenus pour la pyrolyse rapide. Ces résultats ont donné lieu à un article soumis et reviewé en l'état actuel au journal intitulé "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis". Nous avons donc directement introduit l'article en guise de présentation des résultats obtenus. Nous avons ensuite décrit les résultats expérimentaux obtenus pour la pyrolyse lente. Et, enfin, nous présentons les résultats issus des manipulations de gazéification de la biomasse à la vapeur d'eau.

## 5.1 Étude expérimentale de la pyrolyse rapide

Cette partie est constituée de l'article soumis et reviewé au journal intitulé "Journal of Analytical and Applied Pyrolysis".

### 5.1.1 Introduction

Biomass pyrolysis systems comprise of fixed and moving bed reactors, dense or circulating fluidized bed reactors, and pulverized fuel burners. Advantages of fluidized bed reactors consist in intense heat and mass transfer between the gas phase and particles, as well as good overall performance for a wide range of fuel quality. Despite the long tradition of utilizing the combustible gases and char from wood pyrolysis, there is still a lack of detailed scientific knowledge about the complex interactions between the pyrolysis reactions and the dynamics of fluidized beds.

Pyrolysis of wood has been studied experimentally and actively since the last fifty years [283]. It exists plenty of literature data about wood mass loss, composition of the exhaust gases and chemical kinetics for various experimental conditions [283, 93, 52]. However, from a modeling point of view, there is a lack of suitable input data for the description of handling and operating conditions in the experiments such as particle density and volume, or chemical kinetics at particle scale [94]. The difficulty lies in the difference between experimental data required for simulation tools and commonly measured ones [146, 271, 258]. CFD (Computational Fluid Dynamics) needs particle scale data but often only bed data are available. The dynamics of particle size and density will dramatically influence the hydrodynamics of dense fluidised bed as well as heat and mass transfer [258, 264, 263]. Various correlations are reported in the literature to describe the evolution of volume and density. However, no direct measurements of these parameters are yet available [146, 258, 350, 354].

Experimental pyrolysis based on crushed wood particles [211, 78] are reported in abundant amount in the literature. As a consequence, wood particles are considered small enough to be thermally thin and instantaneously heated compared to the reaction time. So, the set of reaction parameters are usually estimated as a function of time and oven heating rate or the gas temperature, but not from their particle temperature [124, 101, 147, 121, 289]. The crushed wood particles are usually used to constitute a little fixed bed, representing a significative quantity in order to measure the outlet composition of gas pyrolysis. Data can be used for generalized global (engineering process) or averaged (Eulerian) numerical models for wood particles pyrolysis [271, 268] but are not enough for a detailed simulation model like DEM (Discrete Element Method). The DEM method was initially developed by Cundall & Strack (1979) [73], and considered as the most appropriate for biomass reactions in fluidized beds in order to improve the thermal efficiency and to predict product gas composition and emission. The DEM method constitutes an intermediate between the pure Eulerian and Lagrangian approaches. As the numerical simulation is realized at the particle scale, the input data have to be measured at the same scale (e.g. : pyrolysis kinetic, dynamic of evolution density etc.). The consistency of the DEM approach has been checked from hydrodynamic point of view with the comparison between experiments and simulation results for a shallow dense fluidized bed, and even for heat transfer in a quasi-static particle bed whose results were confirmed by an analytical method. The hydro-thermal coupling was taken into account [48], and a feasibility study on the reaction model was made to test

whether the change in diameter and density were possible following reactions implemented [49], were also taken into account.

Our first objective is to design an experimental protocol at particle scale. We have chosen a beech wood trunnion for modelling the particle that allows to access to the required input data.

Therefore, we design our set up to measure the density and volume particles evolution during pyrolysis reactions. These experiments were conducted under representative conditions of a bubbling fluidized bed, i.e with a fast pyrolysis (pyrolysis time of wood particle is around 2 min with high heating rate).

At first, we measure the particle volume by image analysis, the composition of gases with a micro GC-TCD (Gas Chromatography and Thermal Conductivity Detector) analysis and particle mass by TGA (ThermoGravimetric Analysis). Technical restraints require using three different devices. Two of them are : a quartz tubular reactor in order to monitor the size and shape particle, while the other one is a steel tubular reactor to register the outlet gases composition produced by the pyrolysis (better sealing) coupled with a micro GC-TCD over time, in the same cylindrical oven. The TGA system is used to follow mass evolution during pyrolysis. We ensure that wood particles have the same thermal history (temperature in time) in the TGA and quartz reactor. For the steel reactor, we have only checked the same temperature level in the oven. Then, from the TGA results, we can deduce the kinetic parameter of pyrolysis reaction corresponding to the mass dynamic, which is also necessary data for DEM model. We have also verified that there is no significant difference in the final predicted composition of pyrolysis products between global and detailed mechanisms of reactions [146, 258, 59]. Thus, we have chosen to use global reaction model to analyze our experimental results.

All experimental conditions, manipulations and main results are resumed in the Table 5.1.

Tableau 5.1 – Numbering of the experiments to describe each manipulation presented in the present paper.

Experiment number	Experimental system	Sample	Temperature (O : oven) (P : particle)	Particle temperature history	Particle shape
1	quartz reactor	trunnion	P : 650°C	thermocouple	ellipsoidal cylinder
2	quartz reactor	trunnion	P : 490°C	thermocouple	irregular cylinder
3	TGA	disk	P : 650°C	idem 1	ellipsoidal disc
4	TGA	disk	P : 490°C	idem 2	ellipsoidal disc
3 <sub>bis</sub>	TGA	disk	P : 650°C	particle surface	ellipsoidal disc
4 <sub>bis</sub>	TGA	disk	P : 490°C	particle surface	ellipsoidal disc
5	steel reactor	trunnion	O : 600°C		ellipsoidal cylinder
6	steel reactor	trunnion	O : 700°C		ellipsoidal cylinder
7	steel reactor	trunnion	O : 800°C		ellipsoidal cylinder
8	steel reactor	trunnion	O : 900°C		ellipsoidal cylinder
9	quartz reactor	trunnion	P : 340°C	thermocouple	irregular cylinder

## 5.1.2 Particle volume dynamics

### 5.1.2.1 Description of the experiments : 1 & 2 (Table 5.1)

The pyrolysis reactor is a cylindrical quartz tube (with an inner diameter of 35mm), heated in cylindrical oven (Figure 5.1). The use of quartz allows to perform tests up to 1000°C and to visualize the particle during pyrolysis.

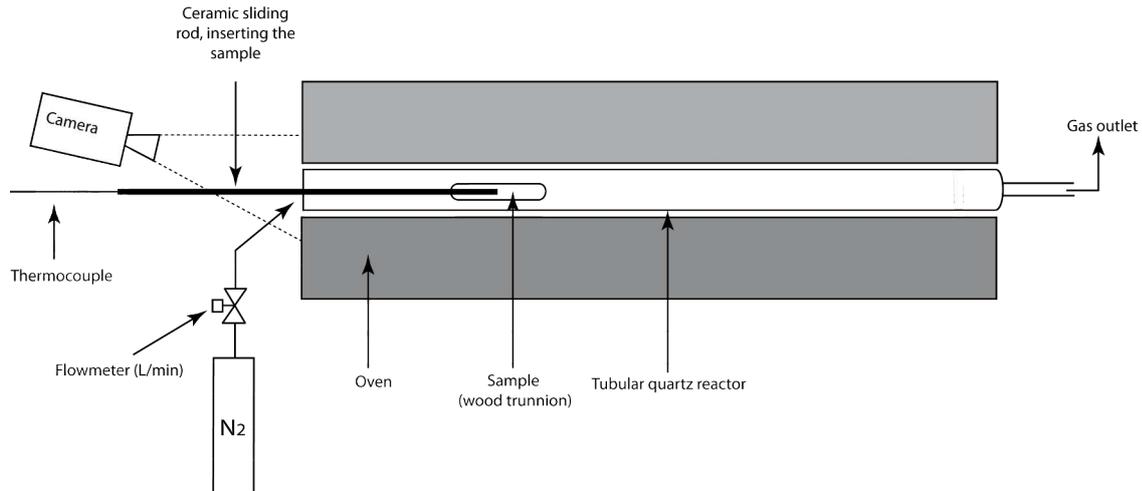


Figure 5.1 – Sketch of pyrolysis reaction in quartz tubular reactor.

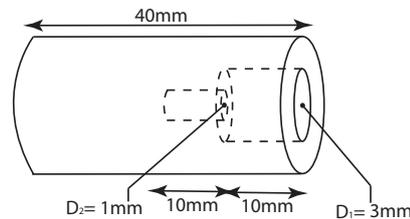


Figure 5.2 – Schematic representation of trunnion perforation.

A cross flow of inert gas (nitrogen) is used to obtain only the pyrolysis reaction and the oven temperature is controlled using a PID system. This set up allows us to either place the particle instantaneously in the hot zone (fast pyrolysis) or to increase gradually its temperature (slow pyrolysis) (Figure 5.1).

Our particle model is a beech trunnion of average weight 1.35g, diameter 8mm and length 40mm. The typical standard deviation for particle dimensions measurements are between 0.3% and 8%. A 1mm diameter hole, for a length of 20mm, is drilled in each sample in order to place a thermocouple at its center (Figure 5.2). The thermocouple is fixed on a ceramic rod that is used to precisely place the sample inside the oven.

A 30 fps camera video allows to monitor the particle shape and size evolution during pyrolysis (Figure 5.3). Because of the poor image contrast, we could not use automatic threshold to crop the sample. Moreover, the particle doesn't conserve a cylindrical form, but obtains a flattened cylinder. The obtained images are manually post-processed to extract the contours of the particle (see Figure 5.4). Using the ImageJ software, the projection skewness due to view point angle, supposed constant, is identified from initial image. The whole sequence is then transformed to compensate this bias. We measure the equivalent ellipse dimensions in order to evaluate apparent particle diameter and length. Initial measurement of particle dimensions and image surface are used to calibrate (pixels to meters) the images. We then deduce particle volume using the hypothesis that the sample remains cylindrical during all pyrolysis (see image (d) from Figure 5.4).

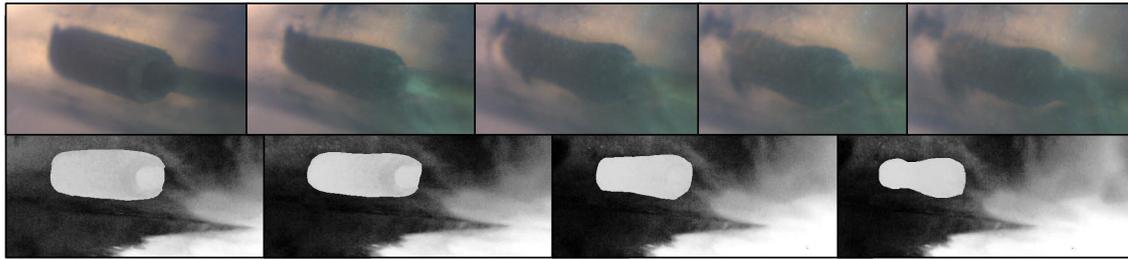


Figure 5.3 – Pictures of sample during pyrolysis for particle dynamic volume and shape with temperature. Up : original image ; Bottom : manually cropped images.

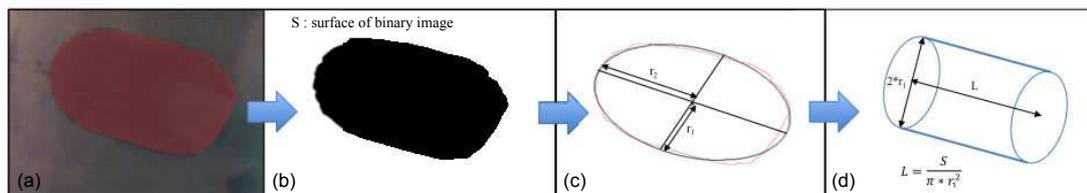


Figure 5.4 – Post-processing of camera video images : (a) initial image with manual cropping ; (b) binary image ; (c) the closest ellipse to the initial cropped image ; (d) the equivalent cylinder as assumption of final particle volume.

### 5.1.2.2 Particle volume evolution during pyrolysis

The evolution of the particle volume was deduced and depended on the temperature. The volume deformation is not really homogeneous on global particle shape (see the Figure 5.5).

This behavior can be explained by both intrinsic structure of wood and lateral exchange surface. The pyrolysis process leads to decrease in particle dimensions. Due to the same reasons, the volume deformation is not homogeneous.

In order to visualize the wood particle during pyrolysis, we kept it at the entrance of oven. This allows us to observe the important thermal exchange of the particle. This explains the heterogeneity of particle shape with a smaller final diameter at the deepest extremity in the oven, and a bigger at the other extremity. Moreover, as the lateral particle exchange surface is larger as compared to the two extremities, the particle evolves more in the transversal direction (diameter) than the longitudinal direction (length).

The other reason of observed shrinkage is the structure of wood fibers, that are less important in the longitudinal direction than perpendicular direction presented in the Figure 5.6. Byrne and Nagle [47] also observed this phenomena by measuring the reduced dimensions of wood cube during pyrolysis. These authors reported about a shrinkage of 10 to 20 % in less for longitudinal direction than transverse direction, and the reason of such reduction was explained because of initial anisotropic structure of wood. The origin resides in the hydrophobia of ligneous rays (see Figure 5.6 & 5.7). In fact, wood presents a fibrous cellular structure with long cells (see Figure 5.7). Alignment of cellulose microfibrils in the longitudinal cells gives a high rigidity to the wood fibers. As there is more wood material in the radial (and tangential) than longitudinal axis, the trunnion will reduce more expensively in the radial direction. The structure of wood can also be described by ligneous rays and rings (see Figure 5.7).

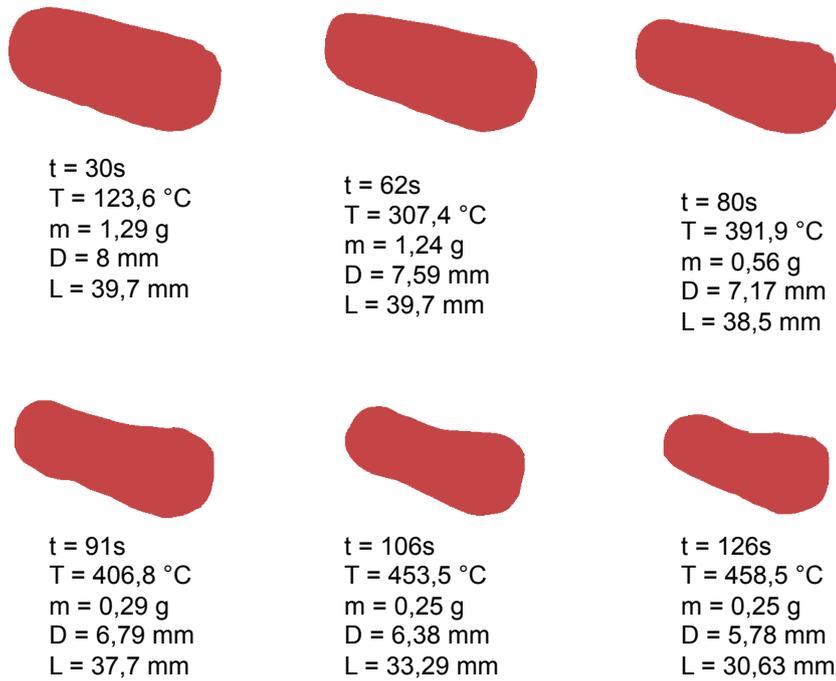


Figure 5.5 – Cropped images at different time during pyrolysis for Exp 2 (Table 5.1) : volume (from quartz oven), mass (from TGA) and temperature analysis are presented here. Volume deformation is not homogeneous on the global particle shape.

Tableau 5.2 – Uncertainty of video camera char volume measurement at the end of pyrolysis : Experiments 2 & 9 (Table 5.1).

Particle volume (m <sup>3</sup> )	Experiment 2	Experiment 9
Caliper	$7.81 \cdot 10^{-7} \pm 20\%$	$1.51 \cdot 10^{-6} \pm 1.5\%$
Camera	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$1.36 \cdot 10^{-6}$

During pyrolysis reaction, ligneous rays will closer to each other in the tangential direction, whereas in the radial direction, wood rings are more rigid and conserve the original state and length so, trunnion becomes spherical [109, 152, 234].

At the end of pyrolysis reaction, wood particles loose their circular cylinder initial form to a "flattened" cylinder. Finally, the pores size doesn't change, only cellular walls reduce during pyrolysis.

In order to estimate the reliability of our image processing method, we compared our results with direct (manual) measurement of particle dimensions after pyrolysis (see Table 5.2).

We obtain a reasonable agreement ( $\approx 15\%$  difference) but it should be noted that manual dimension measurement was not accurate due to particle shape and texture (char). For a better calibration, a specific particle volume measurement system should be used (example : 3D laser). The Figure 5.8 shows the evolution of particle volume and temperature as a function of time for Experiment 1 (see the Table 5.1). The volume calculation is detailed in the Section 4. The wood conversion can be divided into three parts : particle heating, particle devolatilization and, stationary final step.

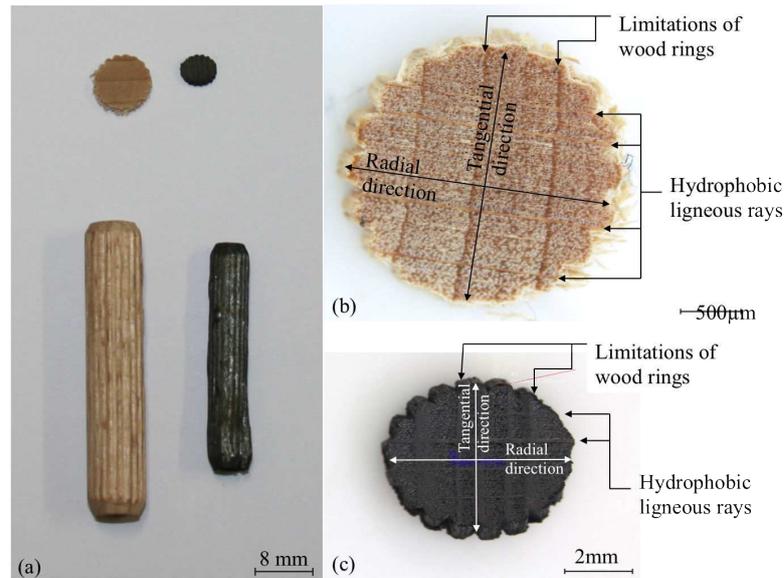


Figure 5.6 – Photographs of volume particle evolution before and after pyrolysis reaction : (a) trunnions and disks photography before and after pyrolysis ; (b) zoom of particle wood disk before pyrolysis (c) zoom of particle char disk after pyrolysis.

We find out that the evaporation of water, initially contained inside wood particles, appears at 100 °C and initializes in the beginning of volume evolution.

We can also estimate the activation pyrolysis temperature (around 330 °C), with a change in trends in the volume variation (2 slopes can be distinguished in each case), followed by a slight plateau in the temperature evolution. This pyrolysis activation temperature indicates the beginning of the pyrolysis reaction (phase change : solid in gas). The volume evolution during evaporation phase can be explained by the microscopic structure of wood characterized by elongated cells, and depends on the initial humidity rate of particle. For a humidity rate < 30 % (corresponding to fibers saturation weight) : water inside wood corresponds to "bound water", which is contained inside cellular walls. When water evaporates, cellular walls dehydrate, their volumes reduce and, wood particle shrinks. For a humidity rate > 30 % : wood water is contained inside the porous holes at the center of wood cells (as illustrated in Figure 5.7). In this case, we talk about free water, which evaporates from the holes in the wood and hence, does not modify the volume of particle. With only 6.3 % of humidity, the used wood for our experiments belongs to the first category, that explains the volume change during water evaporation. The final diminution of wood volume in the present studied case is around 40%.

### 5.1.3 Mass particle evolution in TGA process

#### 5.1.3.1 Description of the experiments : 3, 4, 3<sub>bis</sub> & 4<sub>bis</sub> (Table 5.1)

The thermobalance consists in a sealed chamber to control the atmosphere around sample, a oven for managing the temperature of a weighing module (with a precision of few micro-grams). We work under inert atmosphere (here argon, 0.2 NL/min), with a small quantity of wood, about 50 mg. We cut a disc from initial wood trunnion of about 1.8 mm of thickness.

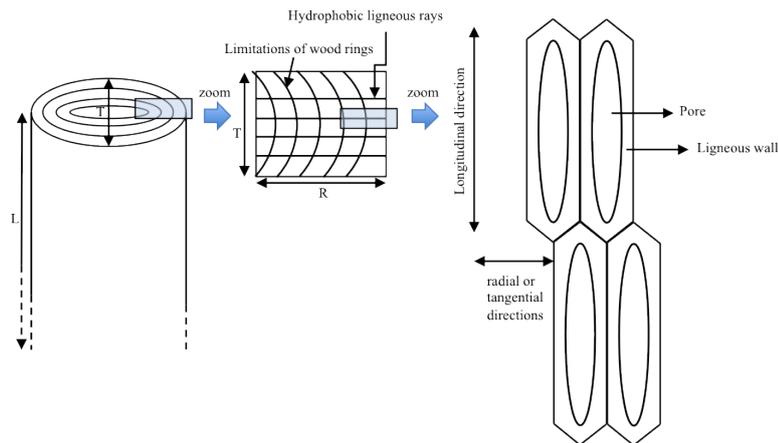


Figure 5.7 – Sketch of cells organization inside wood material.

We regulate the TGA temperature to follow the same temperature history that of the particle one (Experiments 3 & 4). Then, with the dynamics of mass evolution, corresponding to the wood degradation during pyrolysis, we can estimate a global kinetic of pyrolysis reaction and, combining volume and mass measurements, we can deduce the particle density as a function of temperature and time.

### 5.1.3.2 Dynamics of particle mass loss during pyrolysis

For each pyrolysis experiment, we performed two experiments in TGA, with the same dynamics of particle temperature, measured at the "heart" of particle trunnion (see Experiments 3 & 4), and particle temperature evaluated by a thermal particle surface balance (Experiments 3<sub>bis</sub> & 4<sub>bis</sub>). We obtain a small difference between mass losses due to the heating rate difference. Moreover, TGA induces some instabilities in temperature dynamics (appearance of oscillations, see Figure 5.9) which does not permit to conclude the dependence of heating rate influence on the mass loss. Thus, we have limited the change of trend to reproduce particle temperature, measured at the wood trunnion "heart" in quartz pyrolysis reactor.

In Figure 5.9, we illustrate the mass loss of TGA by the volume evolution of particle measured in the quartz reactor (corresponding to the same temperature evolution, some values are indicated in the Figure 5.5). Figure 5.9 shows that the mass loss is separated into two zones : one begins at 100 °C (between 0 to 25 seconds) which is related to the water evaporation temperature inside the wood particle, marked by a flat level, corresponding to the latent heat of water, until 300°C, while the second zone marks the pyrolysis step (between 25 and 70 seconds). Globally, wood particle loses 87 % of its initial mass in this case (83 % for the Experiment 4). We can notice that more heating rate velocity is important, higher is the particle mass loss. Particle volume decreasing is more important at the end of experiment, i.e during pyrolysis process. During water vaporization step we notice a little volume difference (with less than 10 % of decrease).

In the Figure 5.10, we represent the results of mass loss measured in TGA (Experiments 3 & 4) and volume measurement in quartz reactor (Experiments 1 & 2) as a function of particle temperature.

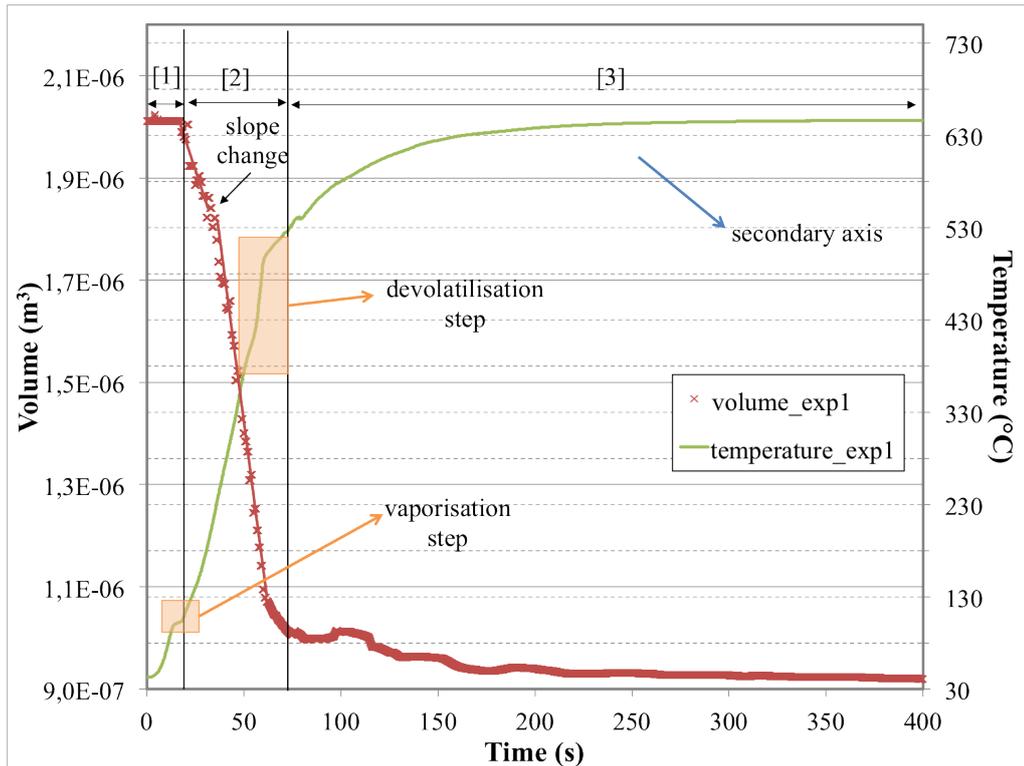


Figure 5.8 – Particle volume and temperature variations during pyrolysis in experimental conditions of Experiment 1 (Table 5.1). [1] particle heating : constant volume step ; [2] particle devolatilization : pyrolysis step with decrease in volume ; [3] particle stabilization : slow volume decrease.

Globally, mass and volume seem to follow the same evolution with a global decreasing trend when temperature increases, where three different zones can be noticed : the water vaporization zone, the pyrolysis zone and a stabilization zone. The two first zones are marked by a change of trend for the two measurements (volume and mass). The stabilization zone is represented by a slow decreasing of volume and mass. At the end of pyrolysis experiment, all volatile fraction of the particle is converted in gas and stops to react, reaching an equilibrium temperature.

#### 5.1.4 Coherence of scale change and pooling of TGA/pyrolysis reactors data

##### Char density

We estimated the final char density of both particles and disk. Results are similar for the two setups and are found to follow the same linear behavior for the volume versus the temperature for the manual measurements and final mass after pyrolysis as a function of final pyrolysis temperature (see Figure 5.11). Finally the results are similar that ensures the validity and quality of the experimental results.

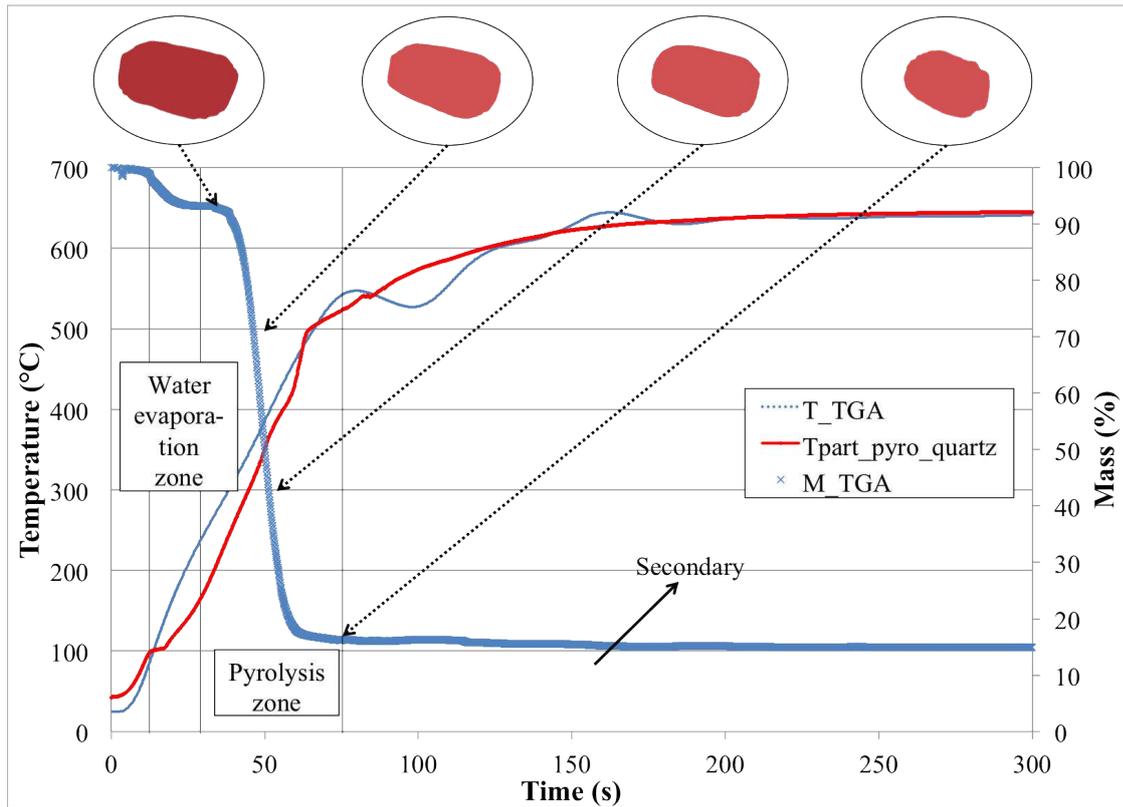


Figure 5.9 – Typical results obtained by TGA experiment for Experiment 3 (Table 5.1) : the mass evolution of wood particle and comparison in temperature with pyrolysis in quartz reactor.

### Mass loss

For one case, we have compared the mass loss of TGA (Experiments 3, 4,  $3_{bis}$  and  $4_{bis}$ ) and steel reactor (Experiments 5, 6, 7 and 8) at the same final temperature of  $650^{\circ}\text{C}$ . The TGA result is 85.2 % of mass loss, while for the steel reactor, we obtain 82.2 %, which represents only 3.52 % of difference. The uncertainties between the experiments can be attributed to the imposed temperature at the beginning of the experiments : in one case, in the steel reactor, we control the oven temperature, while in the other case, we measure the temperature by a thermocouple inside the oven. Finally, these results are very close and thus validate our assumptions considering the same experimental conditions for each manipulations.

#### 5.1.5 Particle density variation as a function of temperature during pyrolysis

We use the results from TGA and quartz reactor (Experiments 1, 2, 3, 4 of Table 5.1) to deduce the density evolution with temperature. From the mass measurements expressed as percentage variation, we apply the mass trunnion equivalence, which is an averaged value of trunnion mass (an averaged mass of 1.35 g). We apply the same method for the volume variation where we consider the trunnion as a cylinder with a mean diameter of 4mm for a mean length of 8mm. Then, to deduce the density variation, we divide the equivalent mass by the equivalent volume as it is presented in Figure 5.12.

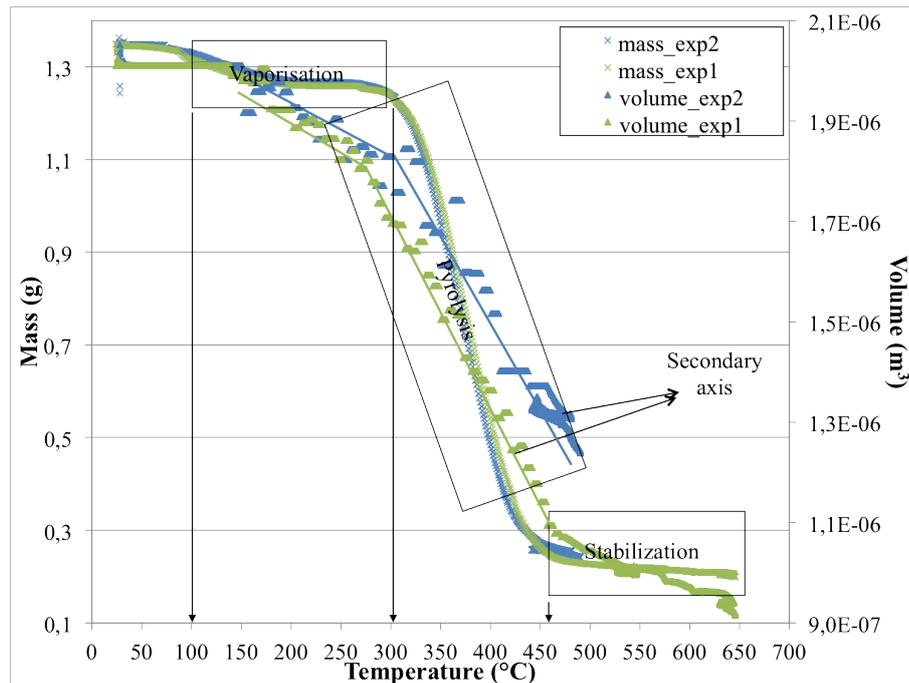


Figure 5.10 – Mass (Experiments 3 & 4 (Table 5.1)) and volume (Experiments 1 & 2 (Table 5.1)) as a function of particle temperature.

We have represented the density as a function of the temperature for different final particle temperatures in Figure 5.12. Globally, for each case, the density decreases with the temperature. The evolution of density can be separated into three characteristic zones : water evaporation, particle retraction and gas production. In the first zone, the water is evaporated when particle reaches  $100^{\circ}\text{C}$ , that induces a little reduction in the volume and mass of trunnion. In the second zone, the volume of particle continues to diminish without any change in mass (according to the increasing of particle density) with the augmentation of temperature. This phenomenon can be explained by the pores reduction of wood, called "particle retraction". In the third zone, the density decreases dramatically in a very short time of 40s (temperature  $300^{\circ}\text{C}$  to  $450^{\circ}\text{C}$ ), which corresponds to a flash pyrolysis. Moreover, all the curves have the same evolution, and, show that the density is a function of temperature only.

This point is very important in terms of numerical modeling because it simplifies the models normally used for the density during pyrolysis [146]. We can directly use the experimental data as the evolution of density if it is only temperature dependent. That also describes the behavior of particle volume evolution during pyrolysis (as it was described by the three characteristics zones of particle density).

## 5.1.6 Extraction of chemical kinetics for pyrolysis reactions

### 5.1.6.1 Description of the experiments : 5, 6, 7 & 8 of Table 5.1

We use the steel reactor, where the wet trunnions are injected in the medium reactor, in an inert atmosphere of nitrogen (at  $0.552\text{ NL/min}$ ). The steel reactor ensures a good seal to analyze the composition of outlet gases (Figure 5.13).

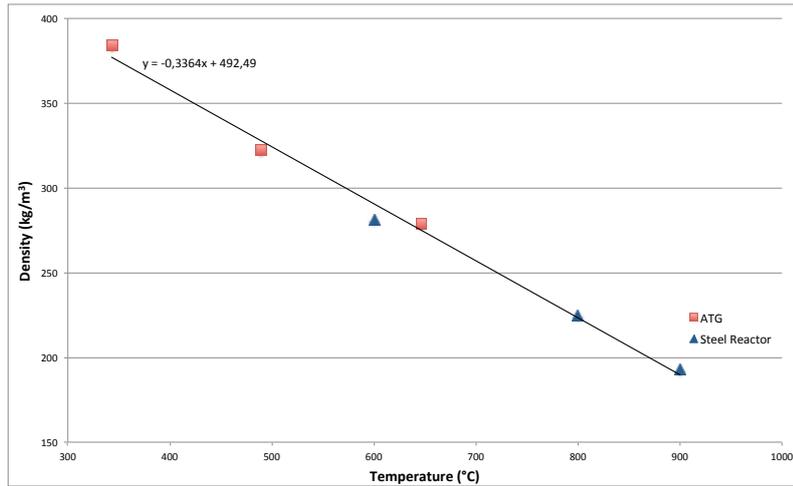


Figure 5.11 – Char density estimation for TGA and steel reactor experiments.

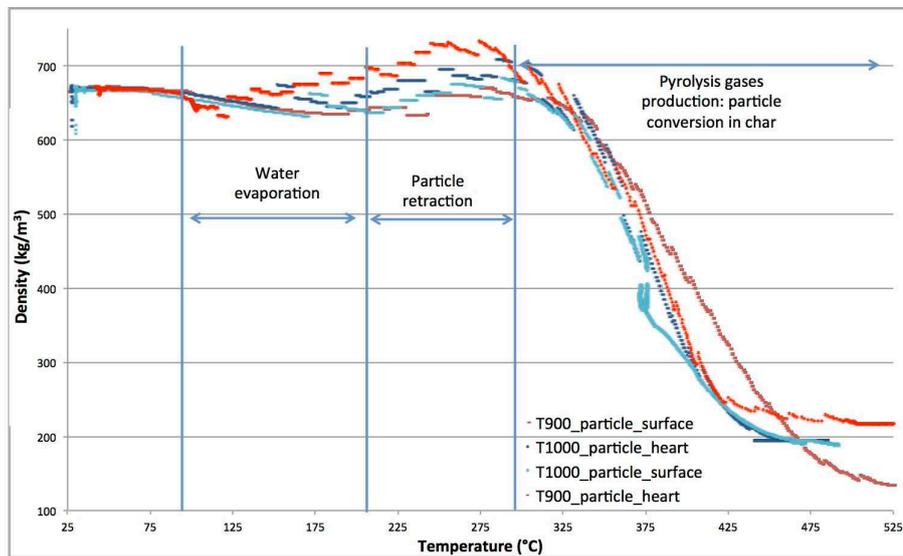


Figure 5.12 – Density of wood during pyrolysis as a function of temperature

To insert the wood sample, we use a quartz spoon, which allows us to recover the sample, and to measure the final mass of particle after pyrolysis. The reactor is connected to its output by a cartridge filled of silica gel and to a serpent condenser coil to capture the water and the tars contained in the flue gases, for the protection of microGC-TCD. The analysis is delayed by means of a tedlar gas sampling bag filled during pyrolysis reaction which is too fast (around 2 min). For this experiment, we can not reproduce the thermal evolution of the previous experiments because it is extremely difficult to introduce thermocouple inside the reactor. So, we choose to produce pyrolysis at typical temperature of flash pyrolysis such as 600 °C, 700 °C, 800 °C and 900 °C. Only the final composition of pyrolysis products is needed to describe stoichiometric coefficient of global pyrolysis reaction.

### 5.1.6.2 Composition of pyrolysis gases

A microGC-TCD device, directly joined to the steel reactor outlet is used to measure the concentration of the produced gas species in a known aspirated volume for analysis.

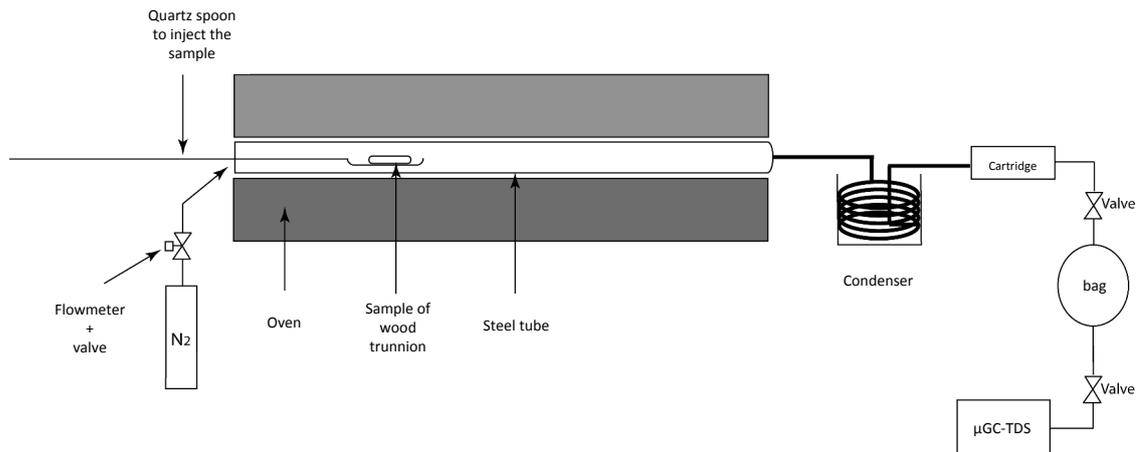


Figure 5.13 – Schematic representation of pyrolysis in steel tubular reactor.

According to these data and from the molar mass for each gas element, the volume fraction of each component and the component equivalent mass are respectively determined.

The amount of condensed gases is collected at the outlet. The tar and water concentration were estimated from wood moisture measurement and water production from pyrolysis reaction as follows :

- As the trunnion stays more than twenty minutes in the reactor at high temperature for pyrolysis, all the water contained in wood particle is assumed to condense in the outlet gases. The wood moisture is measured by the difference between initial and final (after staying two days in the oven at 150°C) trunnion mass. The estimated moisture is 6.5 %.
- Dufour et al. [103] measured the fraction of produced water by the Karl Fischer volumetric method. In this study, the measurements of water fraction, in the temperature range of [700°C - 1000°C], are constant (approximately equal to 15 %).
- Finally, we consider a water fraction of 21.5 % to describe a global pyrolysis reaction :  

$$m_{water} = (0.065 + 0.15) \cdot m_{dry-wood} \text{ and } m_{tar} = m_{condensate} - m_{water}.$$

Further, we compare the total mass of products (char + gases + tar + water) with the initial wood particle mass in order to evaluate the reliability of our experimental data. A balance of 100 % (see Table 5.3) corresponds to the initial mass of wood, which means that all the products from the wood pyrolysis have been detected. We generally overestimate the amount of gases measured by the microGC-TCD compared to the results obtained in [102 ; 118]. Nevertheless, this overestimation is acceptable because we deduce the gas volume of each component from mass flow inlet of nitrogen and the time of reaction, which is manually measured. Finally, we can infer that the sealing system is effective and we can be confident in the measurement of the majority of gases from pyrolysis.

For comparison, we refer to the work of Dufour et al. [103], where these authors studied the characterization of gases pyrolysis as a function of the oven temperature. Their results were presented as a global composition of pyrolysis products, with detailed analysis of the concentration of produced gas components.

Tableau 5.3 – Pyrolysis gases composition. All the temperatures are in degrees celsius while the masses are in grams.

Oven temp.	Initial wood mass	Final char mass	Water mass	Tar mass	H <sub>2</sub> mass	CH <sub>4</sub> mass	CO mass	CO <sub>2</sub> mass	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> mass	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> mass	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> mass	Mass balance (%)
600	1.25	0.21	0.27	0.37	0.0020	0.034	0.227	0.157	0.009	0.003	0	102
700	1.46	0.22	0.30	0.34	0.0055	0.06	0.43	0.192	0.026	0.008	0.001	108
800	1.48	0.21	0.31	0.20	0.0096	0.107	0.54	0.29	0.046	0.007	0.002	118
900	1.35	0.2	0.28	0.14	0.01	0.096	0.433	0.275	0.04	0.002	0.003	112

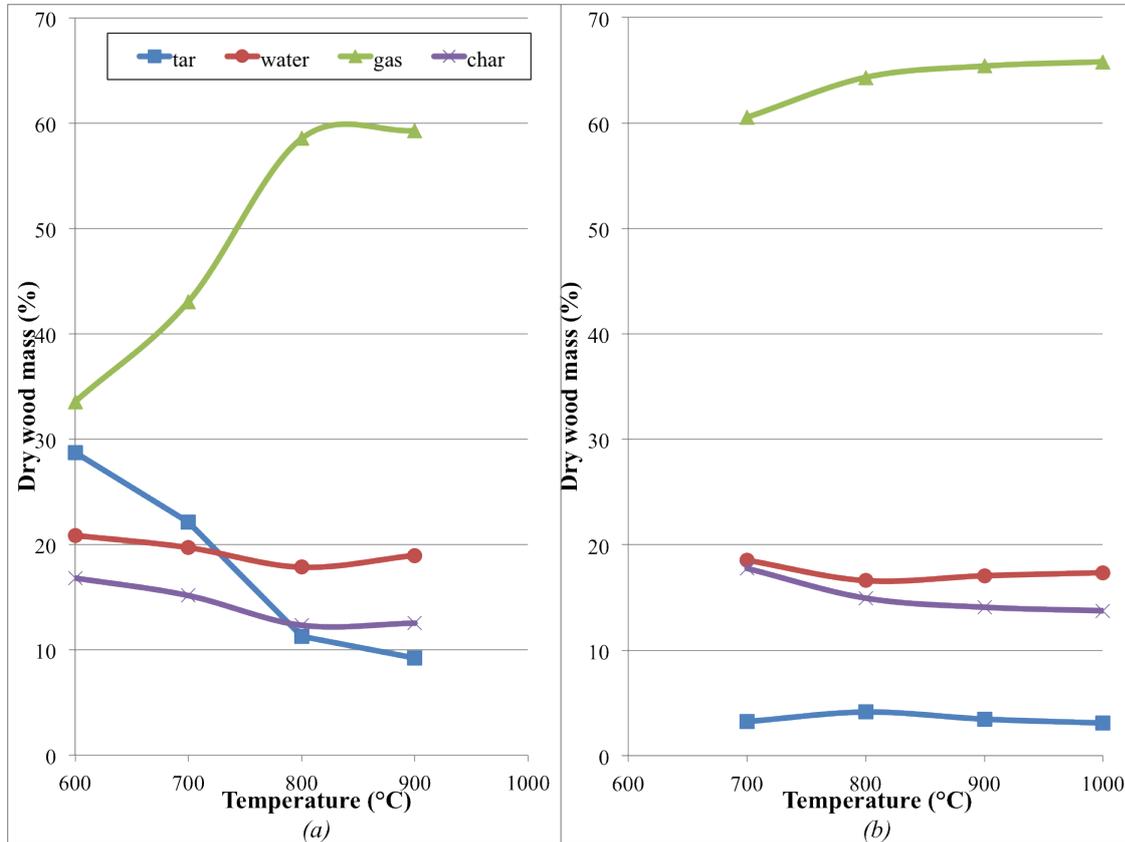


Figure 5.14 – Global composition of pyrolysis products versus the oven temperature : the graph in (a) represents our results from Experiments 5, 6, 7 & 8 of Table 5.1, while the graph in (b) Dufour et al. [103] results.

Their work was done in similar experimental conditions than ours, but it was more focused on the influence of temperature on final composition of pyrolysis products. We express the obtained data from dry wood mass (i.e the percentage of biomass d.a.f (dry, ash free)).

$$Mass_{element} \text{ (g/kg biomass d.a.f)} = \frac{Mass_{measured}}{Mass_{initial \text{ dry wood}}} \quad (5.1)$$

$$\%dry \text{ wood mass} = \frac{Mass_{element}}{Mass_{total}} \quad (5.2)$$

For the overall results of the products of pyrolysis (Figure 5.14), one sees a peak of gases production at 800 °C, while the char production is relatively constant around 15%, contrary to the tar production which decreases with the temperature. In comparison with Dufour et al., we produce more tar and less gases. Globally, the difference is relatively important between the two graphs but, the trend evolutions are similar.

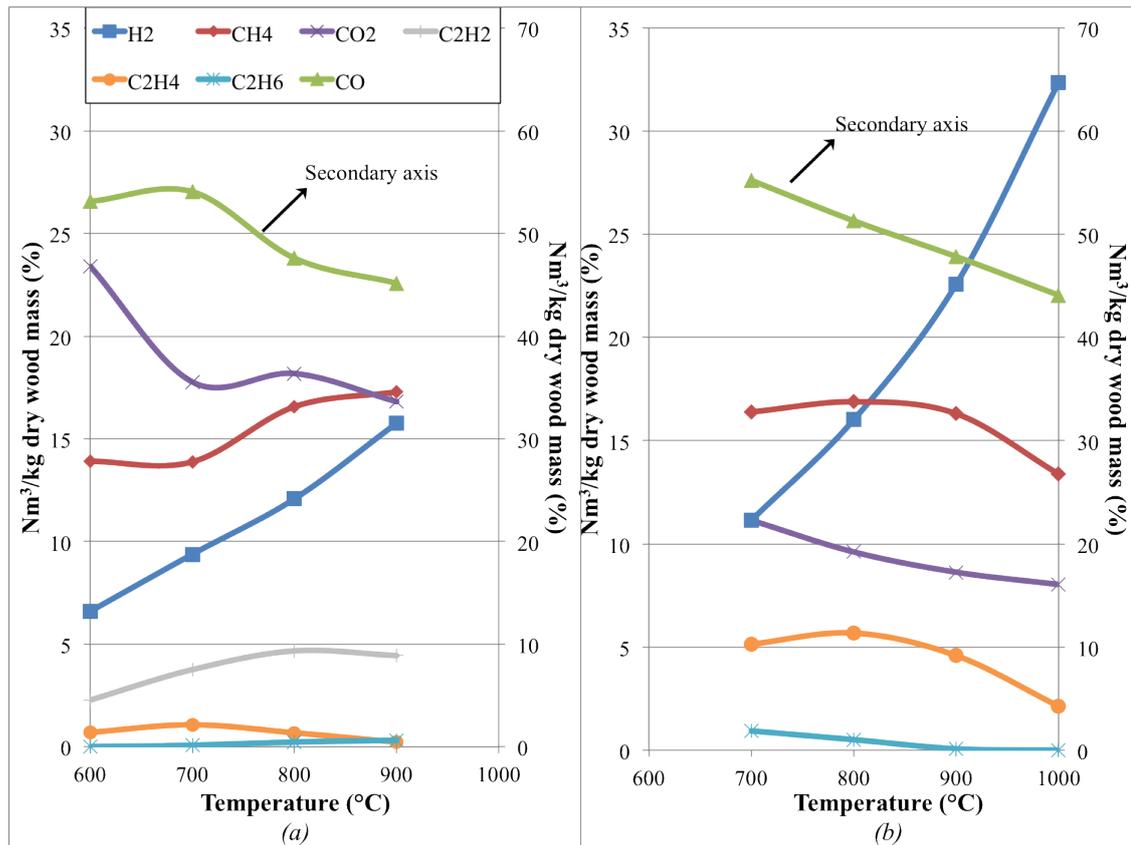


Figure 5.15 – Pyrolysis gases composition : the graph on (a) is our results from Experiments 5, 6, 7 & 8 of Table 5.1, the graph on (b) is Dufour et al. [103] results.

This difference can be due to the initial nature of used wood which was different in our case. In fact, Dufour et al. [103] used dry wood chips in their experiments. It is well known that initial composition of wood in lignin (or in cellulose, or in hemicellulose), and humidity of particle influence the final products of pyrolysis [250, 350]. In our case, the order of global dynamics for each component is well conserved. For more details, we extracted the evolution of the different components of produced gases (Figure 5.15) during pyrolysis. Among the analyzed gas components, we detected some quantity of  $C_2H_2$ , that was not shown in Dufour experiment, and was not negligible and directly impacted the composition in  $H_2$  : For example, for  $H_2$  measurements, we obtain 9% against 12% for Dufour et al. [103] at 700°C, or 16% against 22% for Dufour et al. [103] at 900°C. But, globally, the trends are similar with the decreasing concentration of each gas except the concentration of  $H_2$  (and  $CH_4$  only in our case), that increases with the temperature.

To refer to Deglise and Magne graph description, the power used in our experiments is close to  $10^5 \text{ W/m}^2$ , which corresponds to the limit of the so-called "speed" pyrolysis (see Figure 5.16).

In Figure 5.17, we have plotted the final composition of measured pyrolysis products, and compared it to the composition of Deglise and Magne (1987) [82] for a power  $< 10^5 \text{ W/m}^2$ . We separate the analyzed elements into tar or "oils", char and gases, which constitute the major components of pyrolysis products. As comparison between Deglise and Magne (1987) and our data, we usually get the same trends with a greater production of tar at low temperatures (600 °C) compared to gases and char.

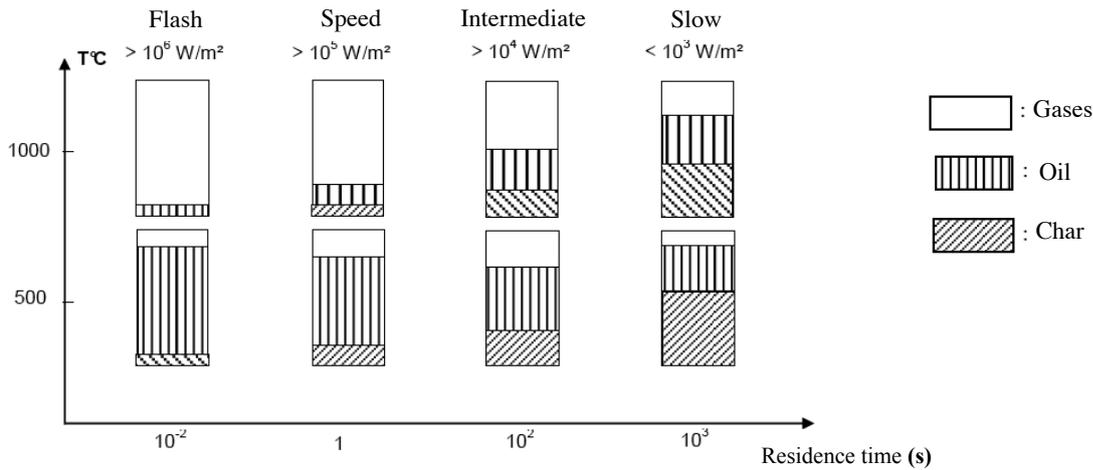


Figure 5.16 – Distribution of the products of pyrolysis according to the final temperature of the reaction, the heating rate and the residence time of the particles, [82].

At higher temperature (800 or 900 °C), we produce a maximum of gas about 60% of the produced mass (50% according to Deglise and Magne [82]). As a result, there is a close agreement with general pyrolysis products in comparison with Deglise estimation.

To determine the chemical kinetics, the aim is to develop a mathematical model to predict the mass loss of the samples over time and reaction temperature. The evolution of mass loss can be described by a uniform volume model whose kinetic constant  $k$  ( $s^{-1}$ ) is presented as Arrhenius law :

$$\frac{dm(t)}{dt} = -k * (m - m_{\infty}) \quad (5.3)$$

By integration, the general solution of this equation is :

$$m(t) = A * \exp(-kt) + B \quad (5.4)$$

Given the boundary conditions :  $m(t = 0 \text{ s}) = m_0$ ;  $m(t = \infty) = m_{\infty}$ . the solution becomes :

$$\frac{m(t)}{m_0} = \left(1 - \frac{m_{\infty}}{m_0}\right) * \exp(-kt) + \frac{m_{\infty}}{m_0} \quad (5.5)$$

To fit the curve of mass loss obtained by TGA (like Figure 5.9), we need to adjust the parameter  $k$ . This parameter can directly be deduced from the resolution of equation (5.5). By this way, we obtain the  $k$  term as a function of time. In order to have the relation between the mass dynamics and the temperature, the description by the Arrhenius law Eq.(5.6) is usually used. In our case, we choose to describe our experimental pyrolysis reaction by a global reaction which needs only one reaction for pyrolysis description as follows :  $\text{Wood} \Rightarrow \text{Char} + \text{Pyrolysis gases} + \text{Condensate (water + tar)}$ . The experimental conditions (presented by Deglise and Magne (1987) [82]) are very influent to the final products of pyrolysis, that explains divergence between the models reported in the literature. To estimate the activation energy  $E_a$  and pre-exponential factor  $k_0$  in Arrhenius law, we plotted the  $\ln(k)$  as a function of  $\frac{1}{T}$ . Then, the interception at the origin obtained by the linear regression corresponds to  $\ln(k_0)$ , and the slope factor corresponds to the term  $\frac{-E_a}{R}$ .

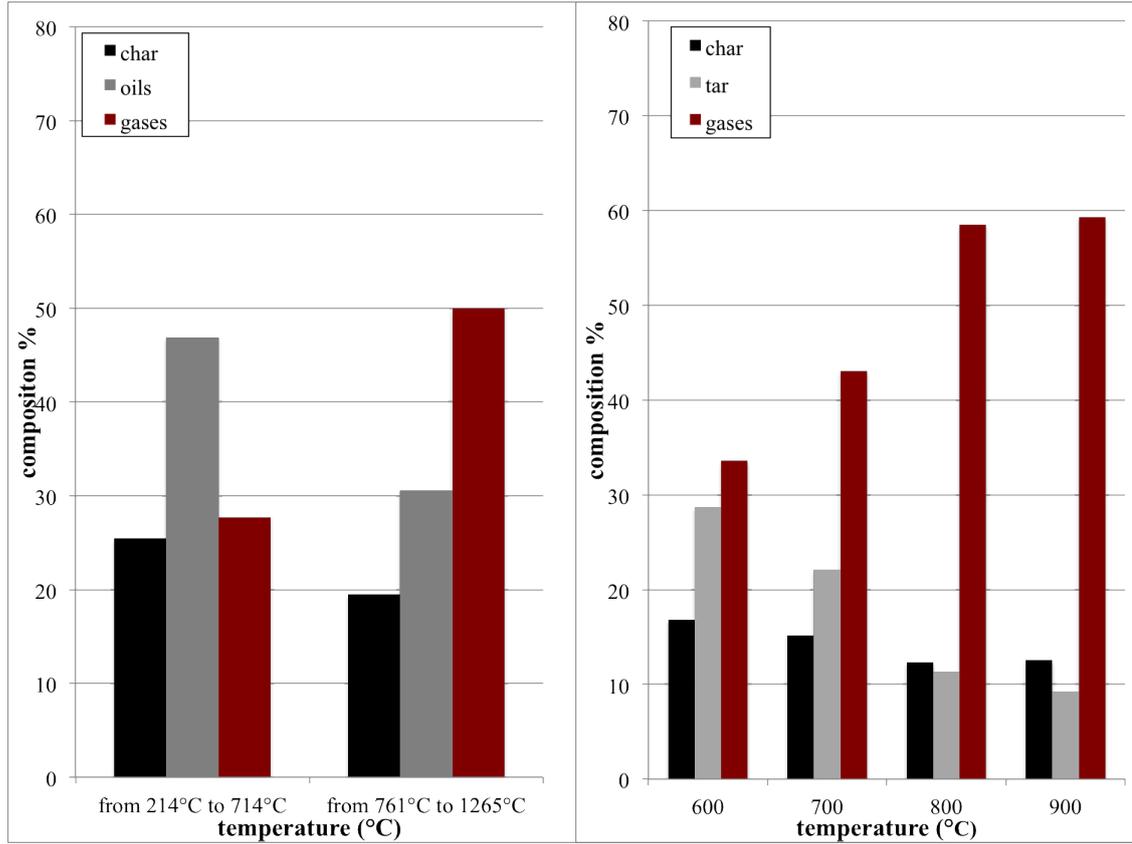


Figure 5.17 – The global pyrolysis composition described as ratio of the mass for each element with the initial wood mass : Comparison with Deglise and Magne (1987) [82] results for a power  $< 10^5$  W/m<sup>2</sup> in (a) and our results in (b).

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (5.6)$$

Finally, we deduce the parameters for Arrhenius law :  $E_a = 72348.3$  J/mol and  $k_0 = 68572.6$  s<sup>-1</sup>. In the literature, we can find a lot of data of pyrolysis reaction for different experimental conditions like those referred in the Table 5.4.

It appears that the majority of values for activation energy,  $E_a$ , are in the range 60 and 120 kJ/mol, and for exponential pre-factor term,  $A$ , the values are more divergent from  $10^3$  and  $10^9$ , but it's rather approximative. We can conclude that our results are coherent with the literature.

With our results, we deduce the stoichiometric coefficient,  $\alpha_k$ , for global pyrolysis reaction :

$$\alpha_{wood} wood \rightarrow \alpha_{H_2} H_2 + \alpha_{CH_4} CH_4 + \alpha_{CO_2} CO_2 + \alpha_{CO} CO + \alpha_{C_2H_2} C_2H_2 + \alpha_{C_2H_4} C_2H_4 + \alpha_{C_2H_6} C_2H_6 + \alpha_{Char} Char + \alpha_{tar} Tar + \alpha_{H_2O} H_2O.$$

For that, we need the molar quantity of each component at the end of pyrolysis. We use microCG-TCD results, presented in Table 5.3. We know all mass composition of outlet gases, that we can directly divide by molar mass of each component. For wood molar mass, we take values that we find in the literature, notably wood is generally represented by the global formulation  $CH_{1.44}O_{0.66}$ , which corresponds at a molar mass of 24 g/mol.

Tableau 5.4 – Experimental kinetic constants of pyrolysis reaction.

Autor (Ref.)	Experimental system	$T_f$ (K)	Reaction mechanism	Number of reactions	E (kJ/mol)	A ( $s^{-1}$ )
Gerber and al. [136]	Bubb. fluidized bed reactor	670	semi-global	3	88.6	$1.43 \cdot 10^4$
					112.7	$4.13 \cdot 10^6$
					106.5	$7.38 \cdot 10^5$
Grieco and Baldi [153]	Isother. tube furnace	[520, 640]	global	1	87.5	103500
Branca and Di Blasi [153]	Isother. quartz furnace reactor	[528, 708]	semi-global	3	76.2	26903
					142.8	$5.91 \cdot 10^9$
					43.8	9.97
Thurner and Mann[319]	Isother. tube furnace	[573, 673]	global	1	106.5	$2.47 \cdot 10^6$
Gordon and Knight[153]	Entrained react. flow	[677, 822]	global	1	89.52	$1.483 \cdot 10^6$
Reina et al.[276]	TGA	[498, 598]	global	1	124.87	$7.68 \cdot 10^7$
		[973, 1173]	global	1	91.53	$6.3310^2$
Di Blasi.[93]	Isothermal tube furnace	$\leq 1400$	global	1	69-91	
		[700, 800]	global	1	56-106	

Tableau 5.5 – Experimental stoichiometric coefficients for global pyrolysis reaction.

Coefficients	$\alpha_{wood}$	$\alpha_{H_2}$	$\alpha_{CH_4}$	$\alpha_{CO_2}$	$\alpha_{CO}$	$\alpha_{C_2H_2}$	$\alpha_{C_2H_4}$	$\alpha_{C_2H_6}$	$\alpha_{Char}$	$\alpha_{tar}$	$\alpha_{water}$
Values	57.16	3.81	4.95	5.56	15.07	1.3	0.19	0.07	18	2.34	16.39

For tar molar mass, it's more complicated to find a general value that it can be applied for all experiments because it depends of many parameters concerning experimental conditions of manipulation (like oven temperature, heating rate, particle nature, particle humidity etc...). But, in the literature, we rely on the work of Dufour et al. [100] who work in similar experimental conditions than ours. They indicate a value of 105 g/mol for pyrolysis wood tar. As comparison, Vijeu et al. (or Morf et al.) [336, 242] indicates a value around 74 g/mol for tar molar mass but with different experimental conditions. Using these data, we deduce the coefficients presented in the Table 5.5.

### 5.1.7 Conclusion

In this paper an experimental procedure was developed to establish global kinetics at particle scale of pyrolysis reactions in the temperature range 400°C-900°C. The obtained kinetic parameters are not the intrinsic devolatilization kinetics but rather global kinetics at high heating rates at particle scale. These parameters are useful to simulate practical systems (characterized by high heating rate) for a specific approach, which is the DEM method, developed by Cundall and Strack (1979) [73].

To characterize pyrolysis reaction, many assumptions were formulated to traduce the evolution of density and volume which vary proportionally to the mass of particle or adapted variations with specific porous exchange surface. Hence, our experiments were set up to evaluate the volume and mass evolution as a function of temperature and time dependance. For that, we need three different experiments that we produce in the equivalent conditions in inert atmosphere of nitrogen : a quartz and steel tubular reactor in a cylindrical oven, and a TGA apparatus. In the quartz reactor, we measure the temperature and volume of particle in time. In the steel reactor, we obtain the final gas composition of pyrolysis by the outlet connection with microGC-TCD, while in the TGA, we obtain the mass evolution with time and temperature. Grouping these results, after checking the coherence and the adaptability of scale change (trunnion/disk of trunnion), we finally obtain the density evolution of wood particle during pyrolysis. We distinguish the water vaporization zone

and pyrolysis zone, which are separated by a different behavior of particle volume evolution. This transition is marked by a slope variation of particle volume evolution which is more accentuated during pyrolysis than water vaporization. So, the pyrolysis reaction is activated when the majority of contained water in particle is evaporated. This last result is important because it is a necessary parameter for simulation. The original result is that density is dependent of the temperature. Finally, we deduce the global reaction of pyrolysis due to mass degradation and gases composition analysis.

To summarize, our work consists in grouping all the necessary experimental data for wood pyrolysis adapted to DEM simulation. We have chosen the experiments from a point of view of numerical parameters necessity. In this case, the main result consists in the density evolution which seems to be dependent only of the temperature. We are currently working on the reproduction of this experiment for others temperature of particle and heating rate. The next step is to input the obtained parameters in our simulations then to compare to our experimental results. Finally, to produce simulation at industrial scale, and compare it to the literature data in order to evaluate our model.

## 5.2 Étude expérimentale de la pyrolyse lente

### 5.2.1 Introduction

Lors de la première campagne expérimentale, nous avons procédé à trois manipulations différentes afin de caractériser la pyrolyse d'une particule de bois. Lors des expériences de pyrolyse nous mesurons la température au coeur de la particule. Les conditions expérimentales correspondent à une pyrolyse rapide (la réaction se produit en moins de 2min), d'après les critères de Deglise (1987) [82] (voir Figure 5.16). Les termes de pyrolyse dite "lente" et "rapide" se distinguent par le taux de chauffe de la particule. Pour la deuxième campagne expérimentale, nous avons utilisé les mêmes dispositifs expérimentaux à quelques différences près (notamment, la méthode de visualisation de la particule ainsi que les mesures de composition des gaz de sortie etc.), et pour étudier la pyrolyse dans des conditions de pyrolyse lente.

En effet, afin d'observer les différences des deux campagnes expérimentales, nous avons représenté dans le graphe de la Figure 5.18 la température des tourillons au cours du temps.

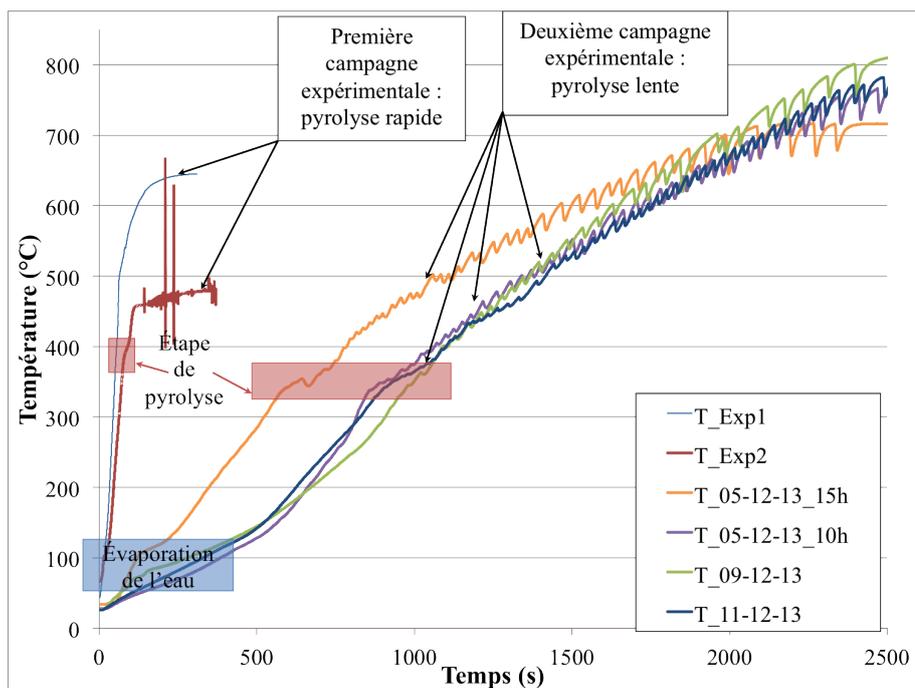


Figure 5.18 – Évolution de la température de la particule en fonction du temps.

La distinction entre les deux types de pyrolyse est bien visible. Pour la première campagne, le taux de chauffe est supérieure à  $250^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , avec un temps moyen de réaction de 2 minutes. Tandis que pour la deuxième campagne, la réaction dure environ 40 minutes, avec une vitesse de chauffe d'environ  $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Néanmoins, nous pouvons voir dans le signal obtenu pour la deuxième campagne de manipulations la présence de sauts de température bien marqués à la fin de la réaction de pyrolyse. Ceux-ci sont dus aux entrées et sorties du tourillon lors de la manipulation pour la visualisation du tourillon (dont la procédure expérimentale est décrite ci-après). Le premier changement de pente du thermogramme marque l'évaporation de l'eau à  $100^{\circ}\text{C}$ , le deuxième indique l'activation de la pyrolyse à

environ 360°C (voir Figure 5.8 pour la pyrolyse rapide et Figure 5.18 pour la pyrolyse lente). Ces paliers sont similaires pour les deux séries de manipulations.

L'objectif de ces manipulations est d'évaluer l'influence du taux de chauffe sur les produits de pyrolyse et d'améliorer les dispositifs expérimentaux, notamment pour les mesures de volume de la particule et de la composition des gaz de sortie.

### 5.2.2 Évolution du volume des particules

Nous utilisons le même four cylindrique que celui décrit dans la section précédente 5.1, avec un réacteur tubulaire en quartz identique. La température de la particule est mesurée avec un thermocouple intégré au coeur de la particule, comme présenté dans le schéma 5.2. À la différence de la première campagne d'expériences (où la caméra était disposée en biais par rapport à la particule), la caméra est cette fois perpendiculaire à la particule pour éviter les problèmes de vue en biais que nous avons rencontré précédemment (voir Figure 5.20). Afin de garantir des transferts thermiques optimaux et une réaction homogène le long du tourillon de bois, la particule est placée au milieu du four cylindrique (voir Figure 5.19). À cet instant, la particule est hors de portée de la caméra. Ainsi, pour enregistrer l'évolution du volume, nous faisons régulièrement glisser le tourillon (le plus rapidement possible) via un système de chariot hors du four. Cette procédure entraîne des sauts de température inévitables à chaque sortie de tourillon qui perturbent la réaction de pyrolyse.

Le Tableau 5.6 résume les conditions expérimentales pour cette manipulation.

Tableau 5.6 – Températures de la particule mesurées à la fin de la pyrolyse pour les différentes expériences réalisées. La particule introduite est sous forme de tourillon cylindrique. La température est mesurée avec un thermocouple, introduit au coeur de la particule.

<b>Expériences</b>	<b>Température finale de la particule</b>
04-12-13 16h	674°C
05-12-13 10h	774°C
05-12-13 15h	716°C
06-12-13 10h	724°C
09-12-13 16h	812°C
11-12-13 10h	790°C

Contrairement aux expériences de pyrolyse rapide (la composition des gaz de sortie était mesurée à la sortie d'un de ballon tampon), la composition des gaz produits est, cette fois, directement mesurée à la sortie du condenseur (serpentin refroidi à 0°C). La principale difficulté est d'avoir un circuit entièrement étanche.

Afin d'évaluer le volume de la particule, nous détournons manuellement sur chaque image le contour des particules, car le contraste des images brutes n'est pas assez marqué pour faire un traitement automatique. Puis, nous avons utilisé un logiciel de traitement d'image connu, appelé ImageJ, pour le posttraitement des images détournées de particules.

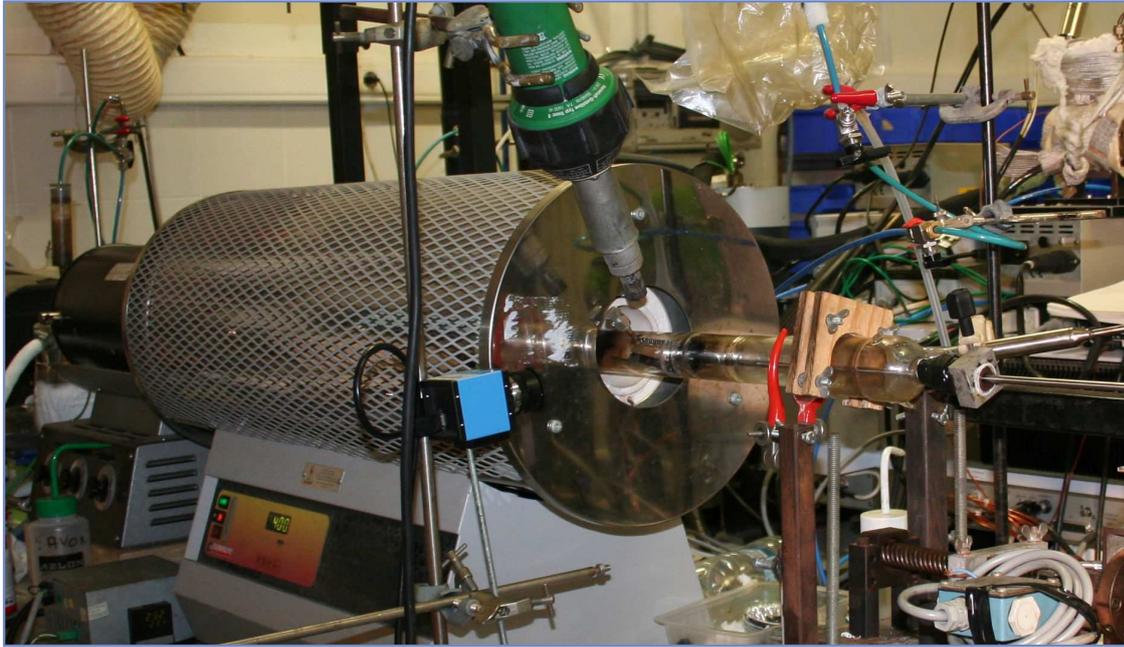


Figure 5.19 – Photographie du dispositif expérimental de pyrolyse lente.



Figure 5.20 – Photographies chronologiques du tourillon lors de la pyrolyse lente.

Celui-ci permet de mesurer précisément l'aire de la particule détournée, et d'extrapoler cette image 2D à une ellipse ( $D_{ell}$  : diamètre de l'ellipse équivalente;  $L_{ell}$  : longueur de l'ellipse équivalente) ou rectangle équivalent ( $L_{rect}$  : longueur du rectangle équivalent;  $D_{rect}$  : diamètre du rectangle équivalent). À partir de la valeur exacte de l'aire de l'image (contour du tourillon), nous pouvons déduire un diamètre équivalent tel que :  $D_{aire} = Aire/L_{rect}$  (avec  $D_{aire}$  : le diamètre (en pixel);  $Aire$  : l'aire du tourillon mesurée en pixel;  $L_{rect}$  : longueur du rectangle équivalent à l'aire mesurée, en pixel). Il s'agit là de trouver les dimensions (diamètre et longueur) se rapprochant au plus de l'aire de la particule, en faisant l'hypothèse que la particule conserve une forme cylindrique au cours de la pyrolyse (bien que le charbon de bois présente la forme d'un cylindre "aplati"; cf. section 5.1.2.2). Pour savoir, laquelle de ces mesures ( $D_{ell}$ ,  $L_{ell}$ ,  $L_{rect}$ ,  $D_{rect}$ ,  $D_{aire}$ ) est la plus fiable, nous avons directement comparé des mesures manuelles à celles estimées par le logiciel. Les résultats obtenus pour une série d'images sont présentés dans le Tableau 5.7. Les écarts sont calculés suivant l'expression Eq. (5.7) :

$$\text{Écart}(\%) = \frac{|D_{ref} - D_i|}{D_{ref}} * 100 \quad (5.7)$$

Avec  $D_{ref}$  : le diamètre de référence en pixel;  $D_i$  : le diamètre équivalent (ellipse, rectangle, aire) en pixel.

Finalement, les deux dimensions dont nous tiendrons compte seront le diamètre obtenu à partir de l'aire, et la longueur évaluée à partir du rectangle équivalent.

## 5.2. Étude expérimentale de la pyrolyse lente

Tableau 5.7 – Mesures en pixels des dimensions de la particule de bois lors de la réaction de pyrolyse ; comparaison de deux méthodes d’extrapolation de Image J (sphère et rectangle) avec les mesures manuelles. Les écarts sont calculés suivant Eq. (5.7).

ImageJ aire de l’image		Image J rectangle		Image J ellipse		Mesures manuelles		Écarts		Écarts		Écarts
Aire	$D_{aire}$	$L_{rect}$	$D_{rect}$	$L_{ell}$	$D_{ell}$	$L_{man}$	$D_{man}$	$D_{rect}$ (%)	$L_{rect}$ (%)	$D_{ell}$ (%)	$L_{ell}$ (%)	$D_{aire}$ (%)
34883	78,57	444	98	489,19	90,79	442,71	82,05	0,29	19,44	10,65	10,50	4,25
35344	79,60	444	101	490,91	91,67	443,55	81,15	0,10	24,46	12,96	10,68	1,91
35564	79,74	446	101	493,77	91,71	445,41	81,10	0,13	24,54	13,08	10,86	1,68
35129	78,24	449	99	494,02	90,54	443,45	80,02	1,25	23,72	13,15	11,40	2,23
34119	76,67	445	96	492,07	88,28	443,60	78,01	0,32	23,06	13,17	10,93	1,72
34495	77,87	443	97	491,86	89,30	443,29	79,03	0,07	22,74	12,99	10,96	1,47
35094	78,69	446	103	489,66	91,25	444,41	82,02	0,36	25,58	11,26	10,18	4,06
33634	73,60	457	85	501,54	85,39	451,11	76,01	1,31	11,83	12,33	11,18	3,17
32775	71,88	456	85	505,29	82,59	455,01	74	0,22	14,86	11,60	11,05	2,87
31599	70,85	446	92	494,38	81,38	443,01	72,11	0,67	27,58	12,86	11,60	1,75
27599	66,18	417	79	462,64	75,96	414,10	65,01	0,70	21,52	16,84	11,72	1,81
26364	63,68	414	76	455,83	73,64	412,08	66,12	0,47	14,94	11,37	10,62	3,69
25747	63,42	406	75	449,16	72,99	401,12	65,03	1,22	15,33	12,23	11,98	2,48
25272	62,71	403	74	446,42	72,08	400,02	63,03	0,74	17,40	14,36	11,60	0,51
25738	63,71	404	71	445,33	73,59	403,08	66,03	0,23	7,53	11,44	10,48	3,52
25010	62,53	400	71	441,20	72,18	398,06	65,07	0,49	9,11	10,92	10,84	3,91
24417	61,35	398	72	440,22	70,62	396,08	62,03	0,48	16,07	13,85	11,14	1,10
24146	61,91	390	72	431,03	71,33	387,08	65,03	0,75	10,72	9,68	11,35	4,79
23825	60,93	391	72	432,22	70,18	386,10	60	1,27	20	16,97	11,94	1,56
23590	60,80	388	74	428,68	70,07	384,13	61,07	1,01	21,17	14,73	11,60	0,44
23403	59,85	391	71	431,46	69,06	387,19	62,03	0,98	14,46	11,34	11,43	3,51
23648	60,79	389	78	430,29	69,98	389,16	62,13	0,04	25,54	12,63	10,57	2,15
22703	59,43	382	76	418,22	69,12	377,34	61,01	1,23	24,57	13,29	10,83	2,59
22541	59,16	381	71	419,45	68,42	378,06	60,21	0,78	17,92	13,64	10,95	1,74
22652	59,61	380	73	419,01	68,83	377,13	62,07	0,76	17,61	10,89	11,10	3,96
22809	59,09	386	75	424,42	68,43	384,89	61,09	0,29	22,77	12,01	10,27	3,27
<b>moyenne</b>								<b>0,62</b>	<b>19,02</b>	<b>12,70</b>	<b>11,07</b>	<b>2,54</b>

Une fois ces dimensions connues, le changement d’échelle de pixels en mètres se fait à partir des dimensions moyennées évaluées sur un échantillon d’une centaine de tourillons, soit en appliquant  $D_{part,ini}= 8\text{mm}$  et  $L_{part,ini}= 40\text{ mm}$ .

Afin de vérifier la cohérence de notre méthode de mesure, nous comparons les dimensions expérimentales finales obtenues en fin de pyrolyse, dont la précision des moyens utilisés est donnée dans le Tableau 5.2, avec celles données par ImageJ (voir Tableau 5.8).

Nous remarquons que les résultats sont assez proches avec des écarts moyens de 8% sur le diamètre et 2% sur la longueur de la particule. Nous notons une meilleure précision des résultats comparés à ceux obtenus en pyrolyse rapide où nous avons un angle de vue en biais (avec 15% de différence entre les mesures manuelles directes et estimées avec la caméra). La Figure 5.21 montre une comparaison des résultats obtenus du volume de la particule en fonction de sa température en pyrolyse lente et rapide.

Dans cette Figure 5.21, les courbes obtenues présentent des tendances comparables en pyrolyse lente et rapide : un volume constant dans une première phase ( $T < 300\text{ °C}$  ou  $200\text{ °C}$ ) selon le taux de chauffe, puis une décroissance de volume en fonction de la température. En pyrolyse lente, la courbe présente un comportement proche de celui de la variation de perte de masse décrit en Figure 5.22. Tandis que, en pyrolyse rapide, la décroissance du volume est plus proche d’une régression linéaire.

Tableau 5.8 – Comparaison entre les mesures expérimentales de dimensions du charbon de bois obtenus en fin de pyrolyse avec celles estimées avec le logiciel ImageJ. Les valeurs sont toutes (expériences et vidéos) initialisées à  $D_{part,ini} = 8\text{mm}$  et  $L_{part,ini} = 40\text{mm}$ . Les écarts sont calculés suivant Eq. (5.7).

$D_{exp}$ (mm)	$L_{exp}$ (mm)	$D_{vidéo}$ (mm)	$L_{vidéo}$ (mm)	Écart sur $D$ (%)	Écart sur $L$ (%)
4,70	32,58	5,02	33,15	6,80	1,76
5,58	31,21	5,85	32,88	5,57	5,14
4,65	32,06	4,88	32,30	4,81	0,71
5,56	31,60	6,07	31,65	10,82	0,17
4,23	31,39	4,99	33,35	16,30	6,01
4,33	31,41	4,88	31,29	11,66	0,36
5,82	31,69	5,88	32,07	1,21	1,19
<b>moyenne</b>				<b>8,17</b>	<b>2,19</b>

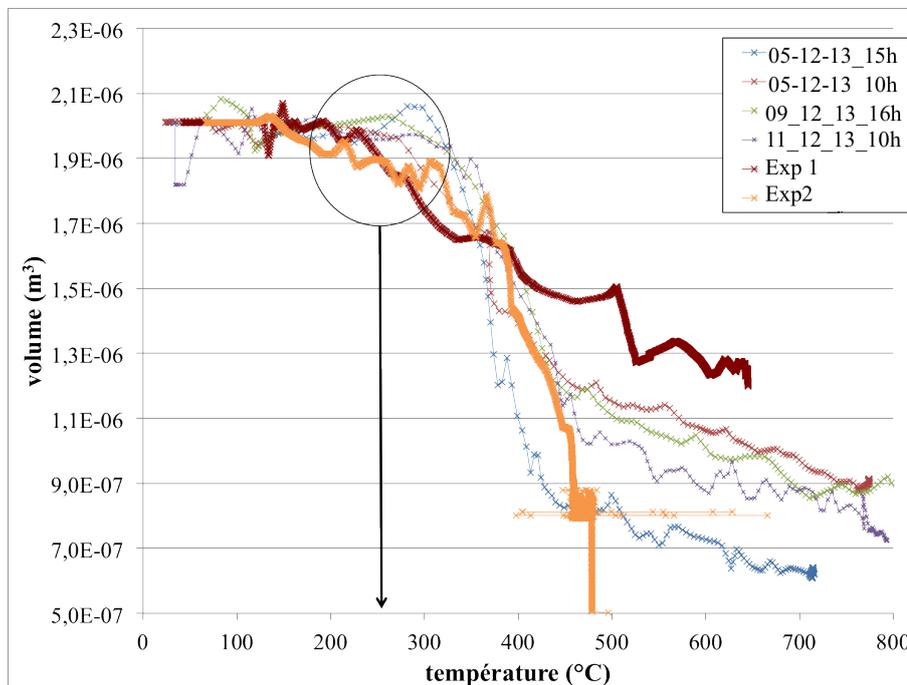


Figure 5.21 – Évolution du volume en fonction de la température pour les expériences en pyrolyse lente et rapide dont les conditions sont décrites dans le Tableau 5.6 et le Tableau 5.1 respectivement.

### 5.2.3 Évolution de la masse des particules

Pour l'évolution de la dynamique de perte de masse, nous avons procédé exactement de la même façon que celle décrite dans la section 5.1.3.2. Les résultats principaux sont présentés dans la Figure 5.22.

## 5.2. Étude expérimentale de la pyrolyse lente

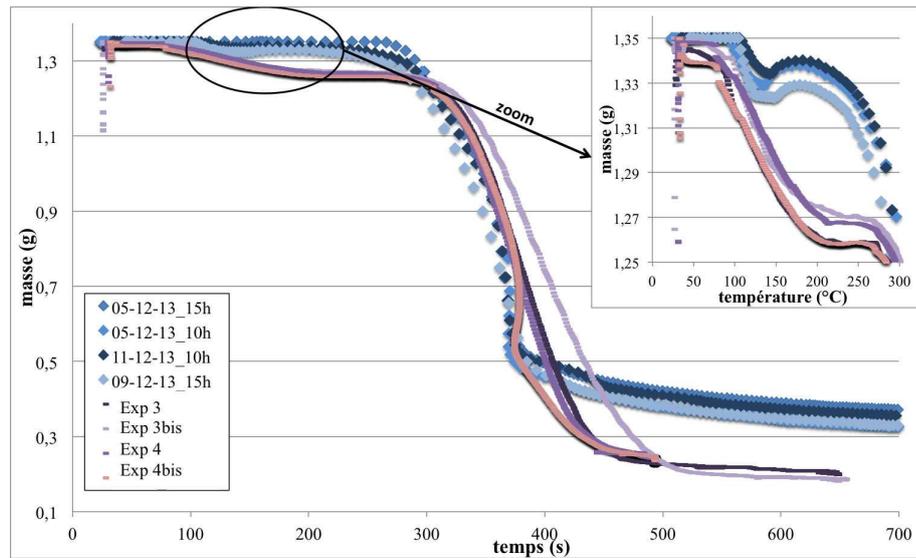


Figure 5.22 – Évolution de la masse en fonction de la température pour les expériences en pyrolyse lente et rapide dont les conditions sont décrites dans le Tableau 5.6 et le Tableau 5.1 respectivement.

La comparaison directe entre les deux campagnes expérimentales est résumée en quelques points :

- La perte de masse due à l'évaporation de l'eau est moins importante pour la pyrolyse lente.
- Les pentes de perte de masse sont similaires.
- Une pyrolyse lente entraîne moins de perte de masse finale de l'échantillon.
- La zone de pyrolyse lente semble légèrement décalée par rapport à la pyrolyse rapide en température.

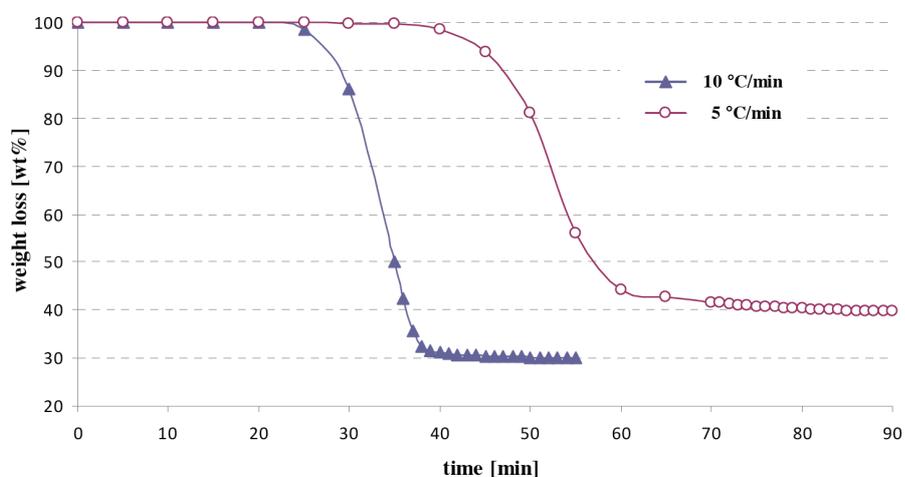


Figure 5.23 – Exemple de la littérature de perte de masse en fonction de la vitesse de chauffage [45].

Dans la Figure 5.23, Bulmau et al. [45] ont étudié la pyrolyse de sciure de bois de cerisier pour différents taux de chauffe dans un système ATG. Le rendement de carbonisation pour une vitesse de chauffage de 10 °C/min, à 29,98%, est inférieur à celui atteint à la vitesse de chauffage de 5 °C/min, soit 39,98%. En comparaison avec nos résultats présentés en Figure 5.22, les allures des courbes sont similaires. Nos résultats sont donc cohérents car les allures de courbes de perte de masse sont semblables à celles de la littérature.

Les évolutions de mesures du volume avec la masse en fonction de la température de la particule sont décrites en Figure 5.24.

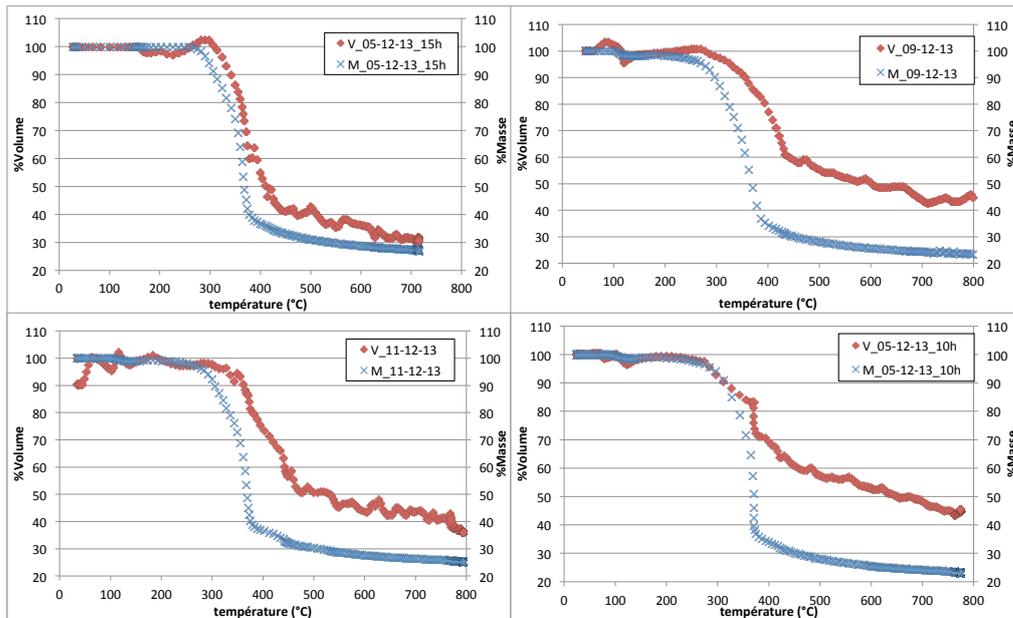


Figure 5.24 – Évolution du volume et de la masse en fonction de la température issues des expériences en pyrolyse lente décrites dans le Tableau 5.6.

Dans cette Figure 5.24, les "petites" fluctuations, présentes dans les courbes d'évolution de volume des particules, sont essentiellement dues aux erreurs de mesure lors du détournage manuel sur les images des particules de biomasse. Les dynamiques de volume et de masse sont semblables, avec une variation de volume qui commence aux alentours de 290°C, indiquant le début du processus de dévolatilisation. Ceci confirme la température que nous avons évaluée précédemment à partir de la Figure 5.21.

Globalement, le volume perd environ 60% du volume initial. Cette valeur coïncide avec celle mesurée lors de la pyrolyse rapide.

La variation du volume du tourillon semble être plus homogène que celle obtenue pour la première campagne de mesure ; ce qui induit une réaction plus uniformément répartie le long de l'échantillon et plus progressive (température plus uniforme au sein de la particule). Une pyrolyse rapide permet une perte de masse plus conséquente.

#### 5.2.4 Variation de la masse volumique en fonction de la température

Nous avons employé la même méthode de calcul pour évaluer la masse volumique (égale au rapport de masse sur volume) utilisée dans la section 5.1.5 ; on évalue les variations

## 5.2. Étude expérimentale de la pyrolyse lente

de masse et de volume en pourcentage, puis en multipliant ces variations par la masse initiale et le volume initial moyens (estimés sur une centaines de tourillon). Soit pour  $m_{part,ini}=1,35g$ ,  $d_{part,ini}=8mm$  et  $L_{part,ini}=40mm$ . Les résultats sont présentés en Figure 5.25.

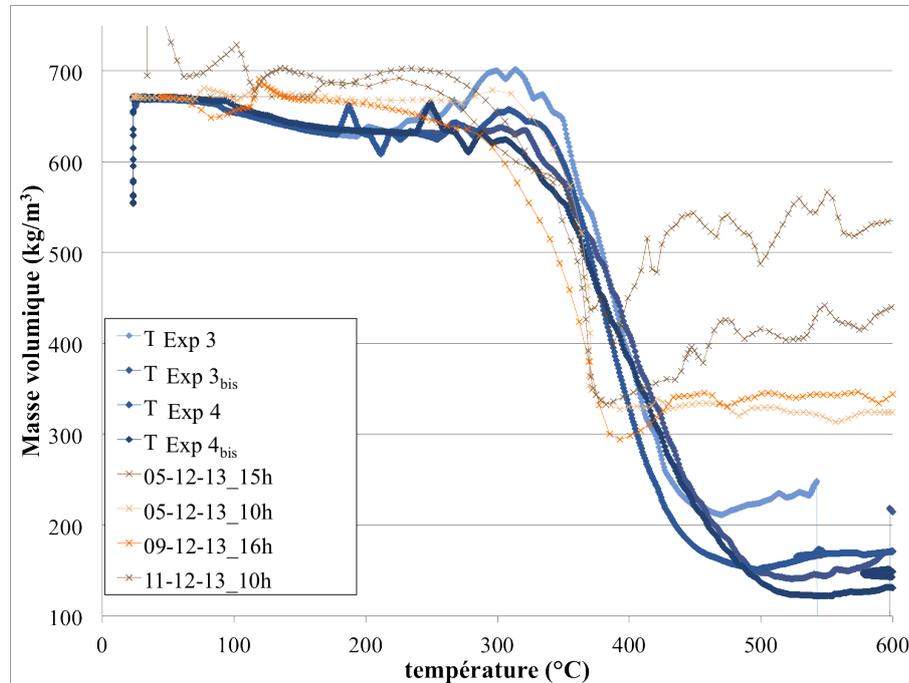


Figure 5.25 – Évolution de la masse volumique en fonction de la température pour les expériences en pyrolyse lente et rapide dont les conditions sont décrites dans le Tableau 5.6 et le Tableau 5.1 respectivement..

Étant donné que les variations de volume et de masse sont, au commencement de la pyrolyse, assez similaires; il en résulte les mêmes tendances de masse volumique jusqu'à environ 400°C. Même si les tendances sont semblables, il est à noter quelques petites différences pour la pyrolyse lente :

- Les lois de variation des masses volumiques obtenues sont légèrement plus pentues.
- Nous n'avons pas d'effet de rétractation de la particule avant l'activation de la réaction de pyrolyse.
- En pyrolyse rapide, les masses volumiques continuent d'évoluer jusqu'à 500 °C alors que les autres s'arrêtent à 350-400 °C
- Les masses volumiques finales sont plus élevées (moins de perte de masse à même volume final).

En conclusion, pour caractériser une pyrolyse, la vitesse de chauffe constitue un paramètre essentiel qui permet de différencier les types de pyrolyse, ce qui explique les différences obtenues lors de ces expériences.

### 5.2.5 Composition des gaz produits

Contrairement à la première campagne de mesures expérimentales, la réaction de pyrolyse étant relativement longue (pyrolyse lente), nous avons pu faire plusieurs points de mesure et identifier la quantité et la composition des gaz produits en fonction du temps :

- Analyse toutes les 2 min avec le  $\mu$ GC-TCD (Gas chromatography-mass spectrometry : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse) des gaz suivants :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2$
- Analyse toutes les 30 s avec FTIR (Fourier Transform Infra Red spectroscopie : spectrophotomètres Infra Rouge dotés d'interféromètre à Transformée de Fourier) des gaz suivants :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$

Le FTIR permet de mesurer la composition des gaz de manière très précise ; et donc, pour vérifier la fiabilité des données mesurées par le  $\mu$ GC-TCD, nous avons comparé les résultats donnés par les deux appareils. En Figure 5.26, nous avons un exemple des résultats fournis par les deux appareils de mesure. Néanmoins, le spectromètre infra-rouge ne permet pas de mesurer certaines molécules telles que le dihydrogène.

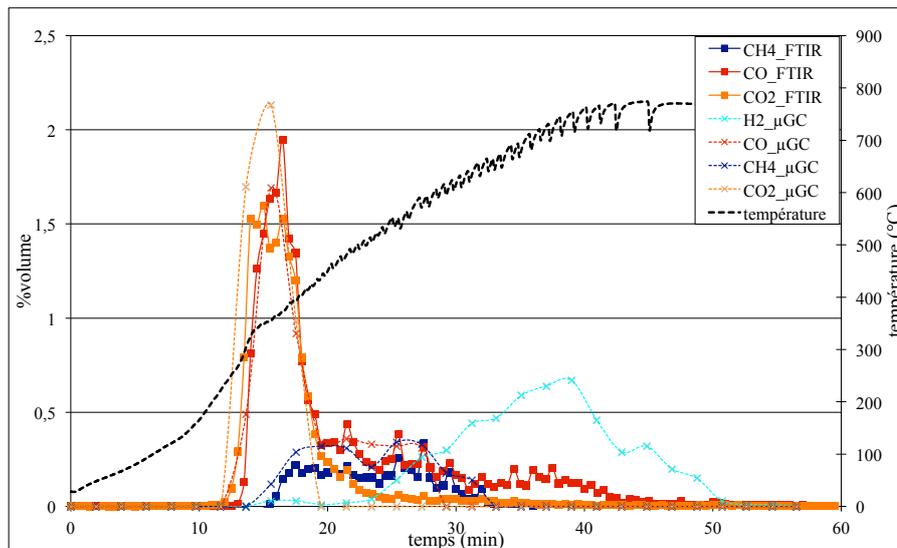


Figure 5.26 – Composition des gaz mesurés avec l'évolution de la température lors de la pyrolyse lente :  $\mu$ GC-TCD et FTIR.

Les résultats de mesure de composition des gaz avec le  $\mu$ GC-TCD et le FTIR sont en accord. Cependant, la chromatographie a tendance à surestimer certains gaz comme par exemple le dioxyde de carbone, ou le méthane ; et s'avère plus précis pour la mesure du monoxyde de carbone. Ces mesures en dynamique pourraient permettre de déduire des mécanismes réactionnels plus détaillés, avec plusieurs réactions en jeu. Néanmoins, pour des raisons de simplicité et de comparaison avec la pyrolyse rapide (où il n'est pas possible d'effectuer de mesures en dynamique), nous allons conserver notre méthode de base pour définir un mécanisme global, où seule la composition des gaz finaux est prise en compte (voir section 5.1.6.2).

### 5.2.6 Détermination des cinétiques de pyrolyse

Pour savoir si notre système est bien étanche, et que nous mesurons tous les gaz produits, nous faisons un bilan massique basé sur la masse de bois injectée et la masse mesurée en sortie (charbon + gaz + condensable (eau, goudrons)). Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.9.

Tableau 5.9 – Bilans massiques des produits issus de pyrolyse.

$m_{bois}$ (g)	$m_{cond}$ (g)	$m_{gaz}$ (g)	$m_{char}$ (g)	$m_{tot}$ (g)	%cond	%gaz	%char	bilan (%)
1,31	0,65	0,21	0,27	1,12	49,39	15,70	20,53	85,62
1,29	0,52	0,36	0,26	1,14	40,27	27,91	19,98	88,16
1,22	0,57	0,17	0,26	1,01	46,82	14,10	21,64	82,57
1,30	0,59	0,19	0,26	1,04	45,24	14,89	19,96	80,09
1,11	0,32	0,27	0,22	0,81	28,96	24,10	19,37	72,42
1,23	0,65	0,20	0,26	1,10	52,82	15,97	21,22	90,01
1,15	0,59	0,10	0,26	0,95	51,67	8,78	22,69	83,15

Techniquement, la principale difficulté est de pouvoir identifier la nature de tous les gaz produits lors de la pyrolyse. Pour cela, il faut avoir au préalable étalonné chaque composé gazeux que nous souhaitons identifier et donc n'en omettre aucun, d'où la complexité. En effet, dans le Tableau 5.9, à partir des bilans massiques finaux, les écarts sont relativement importants, allant de 10 à 30% d'erreur en-dessous des 100%, ce qui signifie qu'il existe d'autres composés gazeux produits lors de la pyrolyse lente que nous n'avons pas identifié. Pour des mesures plus complètes, il aurait fallu mesurer d'autres composés gazeux produits lors de la pyrolyse. Notamment, nous avons trouvé des traces Acétaldéhyde et de Benzaldéhyde.

Néanmoins, nous pouvons tout de même noter, en comparant ce Tableau 5.9 de résultats issus de pyrolyse lente à la Figure 5.17 de résultats issus de la pyrolyse rapide, que nous avons globalement moins de condensables et plus d'incondensables produits lors de la pyrolyse rapide et plus de charbon produit lors de la pyrolyse lente. Bulmau et al. [45] concluent sur l'affirmation suivante : la vitesse de chauffage a une grande influence sur la distribution des produits. Une vitesse rapide de chauffage augmente les rendements en volatils et diminue le rendement de carbonisation. Ce qui confirme également les prévisions décrites dans le diagramme de Deglise [82] (voir Figure 5.16) et nos résultats obtenus expérimentalement pour les deux types de pyrolyse. Ces conclusions sont en accord avec la littérature pour la composition des produits caractérisant la réaction de pyrolyse.

Puis, à partir de l'évolution de la masse, en utilisant le même processus que celui décrit dans la section 5.1.6.2, nous pouvons déterminer la cinétique chimique, en utilisant les équations (5.6) (5.3) (5.4) (5.5). Les résultats obtenus sont décrits dans le Tableau 5.10.

Globalement, comme la pyrolyse lente évolue moins rapidement que la pyrolyse rapide, les constantes de cinétique ont donc des valeurs inférieures. Afin de vérifier si nos estimations de cinétiques chimiques sont cohérentes avec les résultats expérimentaux, nous avons regardé l'évolution de la masse obtenue à partir de la loi d'Arrhenius (voir Figure 5.27).

Hormis la fin de l'évolution de la masse, nous pouvons voir que la tendance est correcte. Nos cinétiques chimiques sont donc correctement définies.

Tableau 5.10 – Récapitulatif des cinétiques de pyrolyse lente et rapide.

Expériences	Perte de masse (%)	Ea (J.mol <sup>-1</sup> )	k <sub>0</sub> (s <sup>-1</sup> )
11-12-13 10h	75	54528,76	168,53
09-12-13 16h	77	47881,55	54,23
05-12-13 10h	77	47461,54	54,25
<b>moyenne</b>	<b>76</b>	<b>49957,28</b>	<b>92,34</b>
Exp 4	82	72872,33	68539,87
Exp 3	85	71550,83	68627,61
Exp 3 <sub>bis</sub>	86	72621,84	68550,53
<b>moyenne</b>	<b>85</b>	<b>72348,33</b>	<b>68572,67</b>

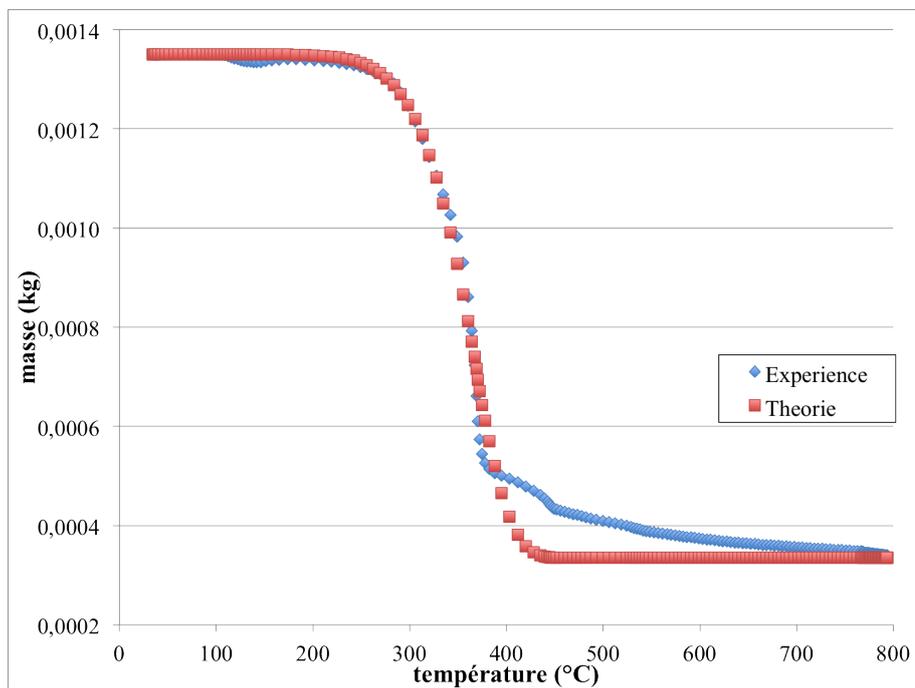


Figure 5.27 – Exemple de comparaison dynamique de perte de masse évaluée à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. (5.6), indiquée sous le terme "théorie") et mesurée expérimentalement (indiquée "expérience").

### 5.2.7 Conclusion sur les essais de pyrolyse

Pour conclure, la vitesse de chauffe a une grande influence sur la composition des produits de pyrolyse, la dynamique de perte de masse de la particule, contrairement à la dynamique d'évolution du volume. En effet, comme nous avons pu le voir, les volumes finaux semblent converger vers une valeur quasi-constante de 60% de perte finale par rapport au volume initial, avec des tendances assez semblables. Cette mesure de volume est assez délicate, car suivant les méthodes employées, nous n'obtenons pas les mêmes résultats. Dans notre cas, il faudrait que l'on renouvelle les expériences en pyrolyse rapide pour conforter nos premières conclusions.

Néanmoins, en regardant les résultats de masses volumiques en fonction de la température de la particule, nous obtenons des tendances relativement similaires, ce qui prouverait que la masse volumique évolue bien en fonction de la température ; à une différence près : nous ne visualisons pas le phénomène de "rétractation" de la particule au cours de la pyrolyse lente. Cette affirmation est également à confirmer au travers de nouvelles mesures de volume.

Les cinétiques chimiques obtenues semblent cohérentes, avec des valeurs plus faibles pour la pyrolyse lente que pour la pyrolyse rapide. De plus, nous avons comparé la masse théorique obtenue à partir de la loi d'Arrhenius, avec les constantes  $E_a$  et  $k_0$  correspondantes, à la masse mesurée expérimentalement, les résultats sont probants, avec des courbes en accord sur la dynamique de perte de masse.

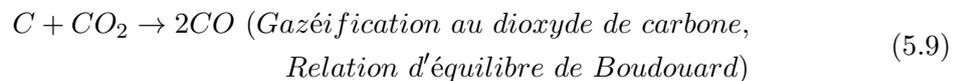
Nous allons nous intéresser à présent à la réaction de gazéification, faite à partir du charbon issu des pyrolyses lentes et rapides.

## 5.3 Étude expérimentale de la gazéification

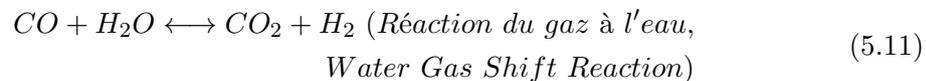
### 5.3.1 Introduction

La gazéification permet de transformer la biomasse en un combustible gazeux. C'est une transformation thermochimique qui, contrairement à la pyrolyse, se passe en présence partielle d'un gaz réactif. Elle permet d'obtenir essentiellement des molécules simples de gaz.

Dans un procédé de gazéification, de nombreuses réactions sont en compétition. Parmi elles, on compte trois réactions hétérogènes principales [235] [137] :



Et, deux réactions homogènes secondaires entre les produits de réactions de gazéification :



Dans cette partie, nous décrirons le dispositif expérimental mis en place pour la gazéification à la vapeur d'eau du combustible généré (charbon de bois) lors de la première étape du procédé, la pyrolyse. Pour estimer les réactions prépondérantes au cours de la gazéification, nous regarderons la teneur des différents gaz produits mesurés grâce au  $\mu$ GC-TCD, dont nous vérifions la cohérence avec un bilan massique entre produits initiaux et finaux. Puis, le taux de dégradation de l'échantillon en fonction du temps permettra de déduire une cinétique de réaction globale théorique. Finalement, à partir des données récoltées, nous déduirons les paramètres nécessaires à la modélisation numérique.

### 5.3.2 Dispositif expérimental

Pour réaliser cet essai, nous utilisons un réacteur en quartz (car le quartz peut supporter des températures jusqu'à 1200°C). A la sortie du tube en quartz, on introduit de la laine de verre pour empêcher des fragments de charbon de sortir. Nous utilisons aussi de la laine de céramique pour calfeutrer le montage. Le débit d'entrée des gaz dans le four est mesuré par

### 5.3. Étude expérimentale de la gazéification

un débitmètre volumique. À la sortie du four, les gaz passent dans deux barboteurs, eux-mêmes plongés dans de l'eau glacée dont la fonction est de condenser l'eau contenue dans les gaz, et sont ensuite envoyés dans un microchromatographe à gaz, couplé à un détecteur de conductivité thermique. Ce dernier permet d'identifier et/ou de quantifier précisément de nombreuses substances composant le gaz entrant. Pour les différents essais, nous avons récupéré les charbons issus de pyrolyse de l'expérience précédente, afin de les gazéifier à la vapeur d'eau distillée (20 mL/h) en milieu inerte ( $N_2$  à 106 mL/min).

Dans cette manipulation, nous imposons une température de four constante pour y introduire le charbon issu de la pyrolyse dans le réacteur de gazéification. La température choisie pour le four sera celle de la température finale obtenue pour le charbon en fin de pyrolyse. Les composés gazeux analysés via le  $\mu$ GC-TCD sont les suivants :  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ . La température imposée sera celle atteinte par le charbon de bois en fin de pyrolyse. La vapeur d'eau est assurée par le transport via un circuit chauffé à  $250^\circ C$  (voir Figure 5.28). La particule de charbon est injectée avant le début de l'expérience dans le réacteur. Nous nous sommes assurés au préalable de chaque expérience de l'étanchéité du système (mesure de débit en entrée du réacteur et en sortie au niveau du  $\mu$ GC-TCD).



Figure 5.28 – Photographie de l'expérience de gazéification à la vapeur d'eau.

Pour chaque expérience réalisée, le protocole est le suivant :

- On place le charbon et la laine de verre dans tube en quartz ;
- On inerte le circuit par de l'azote, et on s'assure de son étanchéité ;
- On programme le four à la température souhaitée ;
- Une fois la température atteinte, on attend que les résidus de pyrolyse soient évacués (voir Figure 5.32) ;
- Enfin, on commence la gazéification par injection de la vapeur d'eau.

Le premier constat à noter est que nous n'avons pas de formation des éléments  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  ; nous allons donc nous en affranchir pour la suite de notre étude.

### 5.3.3 Composition des gaz

La composition des gaz obtenue par le  $\mu$ GC-TCD est exprimée en pourcentage sur le volume total, et une mesure est effectuée toutes les 2 minutes environ, permettant ainsi d'avoir la dynamique des produits gazeux issus de la gazéification en fonction du temps.

Un exemple de composition des teneurs des gaz mesurée lors de la gazéification, aux alentours de 800°C, est présenté en Figure 5.29.

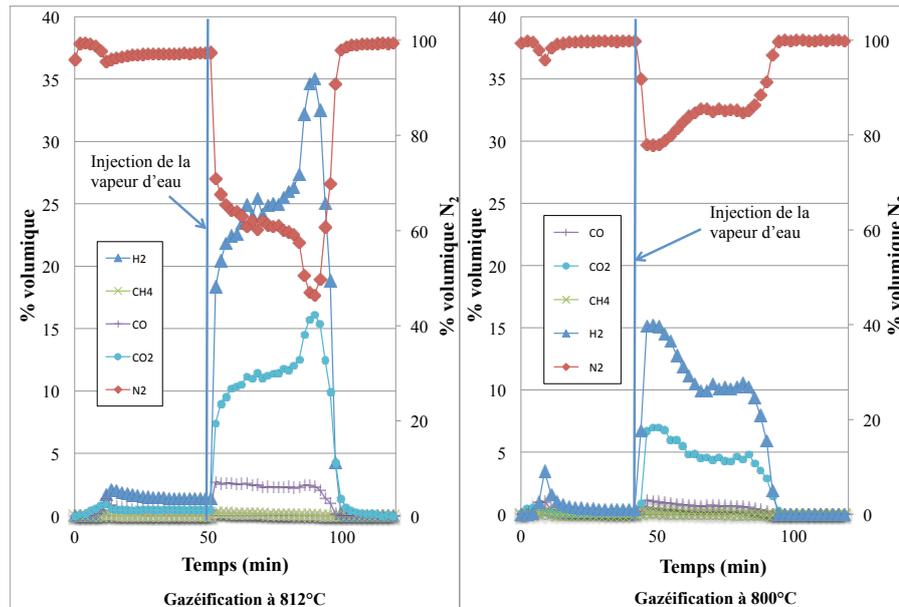


Figure 5.29 – Composition des gaz produits lors de la gazéification du charbon de bois issus des expériences de pyrolyse : à 812°C, le charbon est issu de la pyrolyse lente ; et à 800°C, le charbon est issu de la pyrolyse rapide.

Dans cette figure, l'évolution des quantités gazeuses se décline en deux pics bien distincts. Le premier se produit au bout de 8 min (voir Figure 5.32), sans vapeur d'eau. Ce pic est probablement dû aux matières volatiles restantes dans le charbon de bois issu de la pyrolyse, qui sont thermiquement craquées lors de la montée en température du charbon. Comme on peut le voir dans la Figure 5.29, nous attendons généralement 10 à 20 min après que les résidus gazeux issus de pyrolyse se soient bien volatilisés, pour injecter la vapeur d'eau, déclenchant de manière quasi-instantanée la réaction de gazéification. On voit alors apparaître différents gaz, majoritairement de H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>. À des températures de four très proches, nous pouvons voir que les quantités brutes de gaz produites sont différentes, environ deux fois plus élevée pour le charbon issu de la pyrolyse lente, avec cependant le même temps de réaction. Cette constatation paraît cohérente du fait qu'il a été observé lors de l'étude de la phase de pyrolyse que l'augmentation du taux de chauffe donne lieu à une augmentation du rendement gazeux, soit une diminution de la production de charbon. Ce produit en plus grande quantité pour la pyrolyse lente conduit ainsi à la production d'un volume de gaz plus grand lors de sa réduction à la vapeur d'eau. La température de réaction influence, quant à elle, la durée de la réaction passant de 20 minutes pour 900°C à environ 1h pour 800°C.

La Figure 5.30 présente les tendances de production des gaz en fonction du temps pour différentes températures de four avec le  $\mu$ GC-TCD.

### 5.3. Étude expérimentale de la gazéification

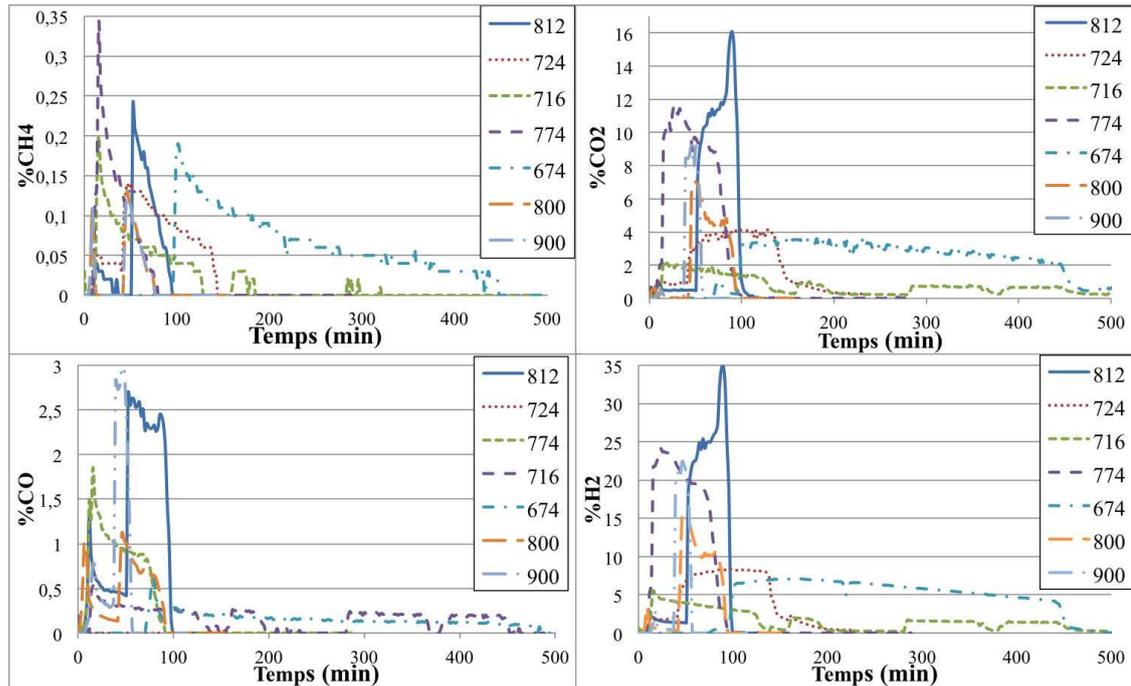


Figure 5.30 – Pourcentage volumique de la production des différents gaz ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , et  $\text{H}_2$ ) lors de la gazéification en fonction du temps et pour différentes températures de four (voir légende).

Le dihydrogène et le dioxyde de carbone ont des comportements très similaires, avec des pics qui se suivent. Globalement, pour ces deux gaz, nous avons des pics de plus faibles amplitudes à largeur croissante avec la diminution en température. Il en est de même pour le monoxyde de carbone, dont les courbes semblent s'accorder sur cette tendance mais de manière moins marquée. Tandis que pour le méthane, les pics sont plus larges, et sa teneur décroît au cours du temps.

Pour vérifier cette affirmation, nous regardons à présent le volume de gaz produit suivant la masse de charbon introduite initialement. Celui-ci se déduit à partir de l'intégration des différentes courbes d'évolution de pourcentage volumique mesuré via le  $\mu\text{GC-TCD}$ ; le volume total produit est la somme des volumes produits entre chaque point de mesure :

$$Volume = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\%V(i+1) + \%V(i)}{2 * 100} \cdot Q_{N_2} \cdot [t(i+1) - t(i)] \right) \quad (5.13)$$

Avec  $Volume$ , le volume d'un composé gazeux produit au cours de cet essai en mL;  $n$ , le nombre de points de mesure au cours de cet essai;  $\%V(i)$  le pourcentage volumique du composé au  $i^{\text{ème}}$  point de mesure (donnée du  $\mu\text{GC-TCD}$  en %;  $Q_{N_2}$ , le débit volumique d'entrée d'azote, qui correspond au débit total car l'eau n'est pas mesurée par l'appareil  $\mu\text{GC-TCD}$ , en mL/min; et  $t(i)$ , le temps au  $i^{\text{ème}}$  point de mesure.

Puis, afin de tenir compte de la dégradation du charbon, partielle ou totale, nous divisons le volume de gaz par la masse de charbon ayant réagi :  $m_{char} = m_{charbon,ini} * \tau_{char}$ ; avec  $m_{charbon,ini}$  la masse de charbon initiale introduite dans le réacteur, et  $\tau_{char}$  le taux de dégradation du charbon final déduit à partir de la masse d'élément Carbone dans les composés gazeux produits (voir section 5.3.4.2).

Les résultats obtenus montrent des tendances bien distinctes que celles issues de la Figure 5.30. En effet, dans le Tableau 5.11, les variations de quantité de gaz produits sont beau-

coup moins visibles entre le charbon issu de la pyrolyse lente et celui issu de la pyrolyse rapide. Ces variations sont également reportées dans la Figure 5.31.

Tableau 5.11 – Comparaison des volumes massiques issus de la gazéification pour les deux types de pyrolyse.

Température four (°C)	pyrolyse rapide		pyrolyse lente			
	800	900	674	724	774	812
CH4 (mL/g de charbon)	9,85	12,41	33,70	31,82	12,76	9,28
CO (mL/g de charbon)	284,31	220,39	74,55	128,57	115,72	200,07
CO2 (mL/g de charbon)	782,79	1144,72	1423,87	1369,43	1065,70	878,51
H2 (mL/g de charbon)	1907,41	2653,89	2476,07	2759,14	2215,79	1896,01

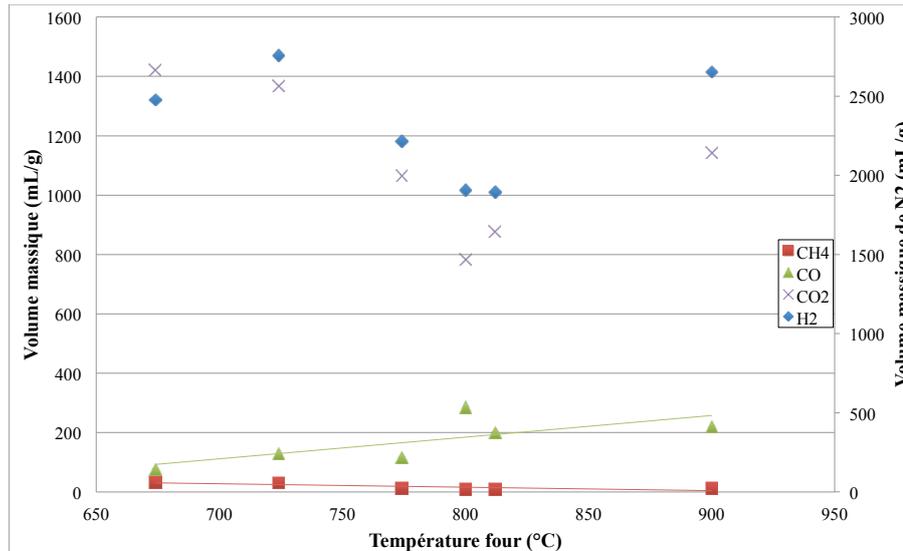


Figure 5.31 – Volumes des gaz produits par unité massique de charbon de bois finaux en fonction de la température du four lors de la réaction de gazéification à la vapeur d'eau.

Concernant le méthane, le volume varie entre 9 et 13 mL/g. Tout comme l'avait constaté Girods [140], il apparaît que le procédé de pyrolyse (influant sur la nature finale du charbon de bois obtenu) n'a pas d'influence significative et que l'augmentation de la température du four induit une légère diminution de la production de méthane. Ces observations ont été expliquées, suivant Girods [140], par les points suivants :

- La présence de méthane peut être imputée à l'élimination des dernières traces de goudrons tertiaires piégées dans la matrice carbonée. Cette élimination est certainement facilitée par la présence d'un agent réducteur.
- La diminution de la quantité de méthane avec l'augmentation de la température de réaction est vraisemblablement due au fait que la teneur en hydrogène du charbon pyrolysé à 900°C est plus faible que celle du charbon à 674°C. La réaction de reformage du méthane en présence d'hydrogène décrite par la réaction suivante pourrait avoir aussi lieu :  $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ .

Concernant les volumes de monoxyde et de dioxyde de carbone exprimés par gramme de combustible de charbon de bois, on peut voir que la température de réactions semble influencer la répartition des gaz : on observe globalement une diminution de la production de CO<sub>2</sub> au profit de celle de CO. Le volume de dihydrogène semble diminuer lui aussi.

L'augmentation de la production de CO au détriment de la production de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub> est certainement due à la réaction en phase homogène dite de "water gas shift" (voir Eq. (5.11)) qui peut expliquer ce phénomène.

#### 5.3.4 Bilans massiques

Le dispositif d'analyse utilisé dans cette étude ne permet pas de suivre la perte de masse de l'échantillon au cours du temps, il n'est donc pas possible d'évaluer les constantes de cinétiques de cette réaction par l'étude de la perte de masse. Néanmoins, il est possible de calculer, à partir des teneurs en CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> la masse de carbone éliminée au cours du temps. En ramenant la masse de carbone éliminée à la masse de carbone initiale, on peut suivre l'évolution de la perte de masse de carbone en fonction du temps et tenter d'élaborer un modèle de cinétique simple (avec la même méthode de traitement des résultats via l'ATG, voir section 5.1.6.2).

##### 5.3.4.1 Masse de carbone C

Masse de carbone C dans les gaz issus de la gazéification à la vapeur d'eau.

Le processus de gazéification permet de transformer la matière solide en phase gazeuse, et ici, nous transformons le charbon, composé principalement d'élément carbone C, en gaz. La réaction se fait en milieu inerte (N<sub>2</sub>), déclenchée par l'injection de vapeur d'eau. En assimilant le charbon, issu de la pyrolyse, à l'élément carbone C (voir section ci-après), nous pouvons évaluer l'évolution de la masse de charbon à partir de la formation des gaz dans lesquels l'élément carbone C est présent (ici, dans le CO, CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>), comme suivant :

- On évalue le volume de gaz produit à partir du débit d'azote et du temps de réaction :  
$$Volume = Q_{N_2} \cdot \Delta t \cdot \frac{\%gaz}{\%N_2}$$
- On en déduit la masse de carbone dans les gaz produits par le biais de la masse molaire du carbone ( $\widehat{M}_C$ ) et du volume molaire ( $\widehat{V}_m$ ) :  $m_C(gaz) = \frac{Volume}{\widehat{V}_m} * \widehat{M}_C$

Avec *Volume* le volume du composé gazeux en mL,  $Q_{N_2}$  le débit d'azote entrant en mL/min,  $\Delta t$  le pas de temps en s, %gaz et %N<sub>2</sub> le pourcentage volumique des composés gazeux ;  $\widehat{V}_m$  le volume molaire en m<sup>3</sup>/mol,  $m_C(gaz)$  la masse de Carbone dans le gaz considéré en g,  $\widehat{M}_C$  la masse molaire du Carbone n g/mol.

Dans la Figure 5.32, nous avons représenté la masse de carbone évaluée au sein des gaz produits lors de la gazéification.

Une fois la somme des masses de carbone évaluée pour chaque gaz produit, nous pouvons la comparer à la masse initiale de carbone.

Cependant, suivant la littérature, il s'avère que le charbon de bois issus de la pyrolyse n'est pas essentiellement composé de Carbone, mais d'un ensemble de composés qui se déclinent en matières volatiles, cendres et élément Carbone, soit une composition majoritaire en C, H et O [101].

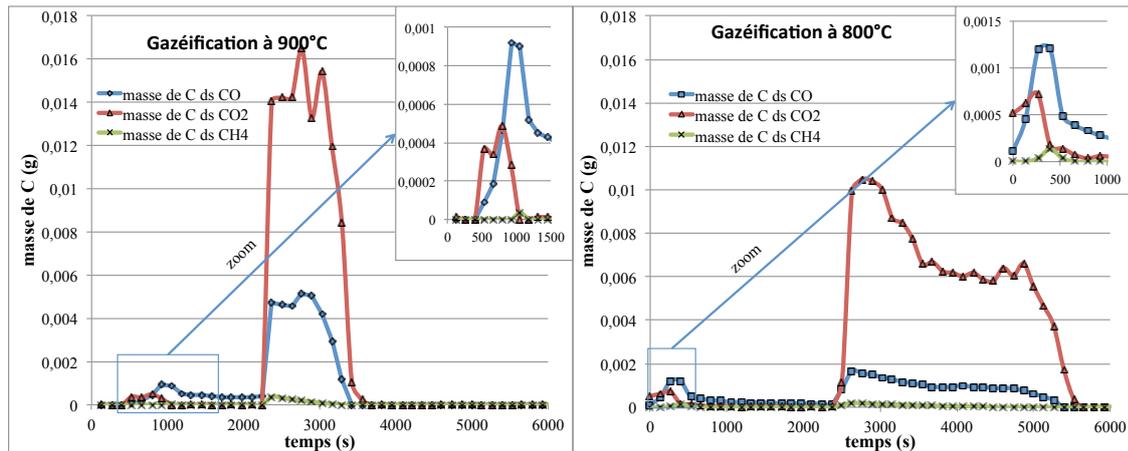


Figure 5.32 – Masse de carbone présent dans les gaz produits lors de la gazéification pour deux températures de four de 900 °C et 800 °C.

#### Masse de C dans le charbon de bois.

Dans l'étude de Dufour et al. [101], ceux-ci ont démontré que la composition du charbon de bois, en fin de pyrolyse, varie en fonction de la température du four. C'est donc à partir de cette étude que nous allons déduire la masse de carbone dans nos charbons de bois. Dufour et al. utilisent de l'épicéa sous forme de copeaux. Leurs principaux résultats sont réunis dans le Tableau 5.12 qui suit :

Tableau 5.12 – Composition élémentaire des charbons de bois en fonction de la température du four.

% mas. d.a.f. (dry ash free)	C	H	O
700°C	91.4	2.1	6.5
800°C	92.8	1.4	5.8
900°C	93.9	1.1	5.0
1000°C	94.3	1.1	4.6

Ce tableau indique la quantité en % d'éléments C, H et O dans une particule de charbon pyrolysée à différentes températures en fonction de la température du four. Nous relevons dans ce tableau le pourcentage de Carbone (%C) correspondant à la température de four de nos manipulations. Ainsi nous pouvons déduire la masse de Carbone dans notre charbon de bois pour estimer la dégradation lors de la gazéification :  $m_{C,ini} = m_{charbon,ini} * \%C$ .

#### **5.3.4.2 Taux de dégradation du charbon de bois lors de la gazéification à la vapeur d'eau.**

Le taux de dégradation ( $\tau_{char}$ ) du charbon de bois se déduit à partir du bilan massique de l'élément Carbone décrit dans l'expression suivante :

$$\tau_{char}(t) = \left( \frac{m_C(CH_4)(t) + m_C(CO)(t) + m_C(CO_2)(t)}{m_{C,ini}} \right) * 100 \quad (5.14)$$

Lors du retrait du tube du four de gazéification, ce dernier contenait encore quelques restes de charbon pour certains essais ; ce qui signifie que le charbon n'avait pas entièrement réagi.

### 5.3. Étude expérimentale de la gazéification

Ainsi, pour le bilan final massique, nous ne tenons compte que des essais où le charbon de bois a été entièrement gazéifié avec la vapeur d'eau. Les résultats obtenus varient de 85% à 100%. Ces résultats sont considérés satisfaisants car nous n'avons pas tenu compte du taux de cendres contenu dans les particules de charbon.

Ce taux est relativement variable suivant les essences de bois.

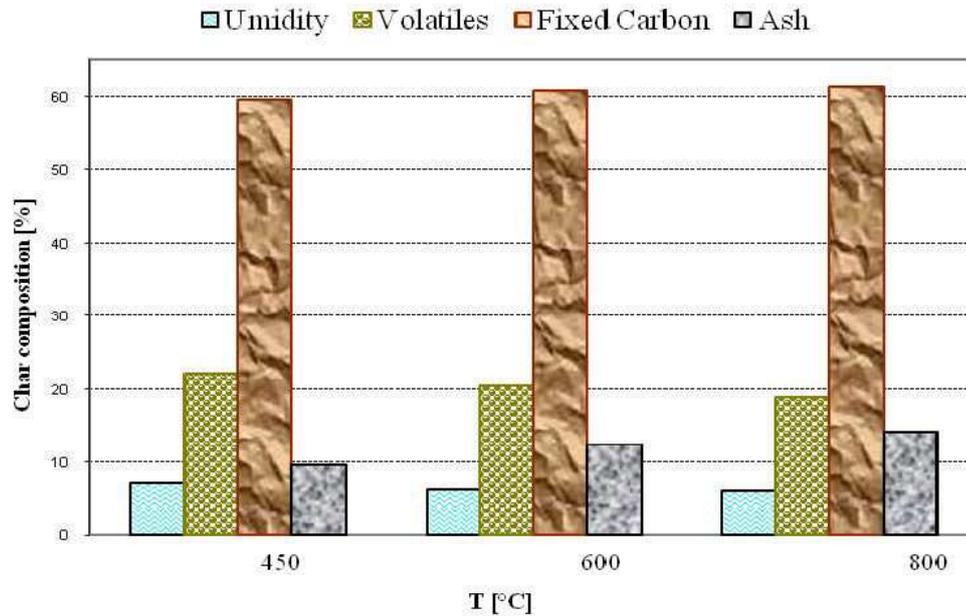


Figure 5.33 – Taux de matière volatile, en élément carbone et en cendres, mesurés dans le charbon de bois (sciure de cerisier) en fin de pyrolyse pour différentes températures de four [45].

Comme on peut le voir sur ce graphe (Figure 5.33), à 600°C, 13% de cendres dans le charbon a été mesuré par Badea et al.[45], et environ 14% à 800°C.

Nous avons également reporté le tableau de résultats (voir Tableau 5.13) obtenus par Chaudhari et al. [58].

Tableau 5.13 – Compositions caractéristiques des charbons de bois [58].

char	density (g/mL)	ash content (wt %)	C–H–N analysis, %				BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
			C	H	N	O	
bagasse	0.18	25.87	67.30	2.77	0.54	29.39	1.8
commercial	0.15	3.1	76.38	1.01	0.22	22.39	0.24

Ou encore, Matsui et al. [231] ont mesuré une valeur de 21,8% de taux de cendre dans du charbon de bois pyrolysé à 1073K ; et suivant Wu et al. [351], leurs résultats sont présentés dans le Tableau 5.14.

En résumé, dans les Tableaux 5.14, 5.13, et la Figure 5.33, le taux de cendres obtenu à partir du charbon peut varier de 3% à 26%. Cette dissemblance est assez considérable entre les charbons de pyrolyse issus de différentes essences de bois, alors que, si nous regardons la composition de ces essences à l'échelle atomique (sous forme de  $C_xH_yON$ ), les différences (valeurs des termes  $x$  et  $y$ ) ne sont pas aussi importantes.

Tableau 5.14 – Analyses de la composition pour des charbons issus de la pyrolyse de bois de différentes natures [351].

Sample	Elemental analysis, wt % (daf)					Ash (wt%, dry)
	C	H	N	S	O <sup>a</sup>	
IP	61.3	5.21	1.63	0.20	31.7	1.85
YL	65.2	4.62	0.67	0.23	29.3	1.57
TN	73.4	5.28	1.74	0.18	19.4	4.56
TH	78.7	6.22	1.17	0.11	13.8	12.55
WB	84.4	4.67	1.95	0.46	8.5	14.78
HS	90.6	4.23	1.30	0.40	3.5	16.80

Ceci montre bien que les résultats peuvent être très variés et qu'il est difficile de faire une estimation représentative et précise pour toutes les essences de bois.

Pour définir le taux de cendre du charbon de bois utilisé dans nos expériences, nous forçons le bilan à 100%. Ce qui signifie que le restant de la réaction constitue les cendres initialement contenues dans le charbon avant gazéification. Ainsi, les taux de cendres obtenus pour les différentes températures sont les suivants :

- 14,85% de taux de cendres dans le charbon issu de pyrolyse rapide à 900°C
- 5,9% de taux cendres dans le charbon issu de pyrolyse rapide à 800°C
- 0,55% de taux de cendres dans le charbon issu de pyrolyse lente à 774°C
- 0,01% de taux de cendres dans le charbon issu de pyrolyse lente à 812°C

Il est à noter que nous obtenons moins de cendres en pyrolyse lente qu'en pyrolyse rapide. Les ordres de grandeurs sont respectés suivant la littérature. Et pour la pyrolyse rapide, nous avons la même tendance que Badea et al. [45] c'est-à-dire un taux de cendres croissant avec l'augmentation de la température du four.

Finalement, sur la Figure 5.34 sont représentés les taux de dégradation du charbon de bois en fonction du temps.

À partir de cette figure, nous pouvons conclure que plus la température de four est haute, plus la réaction de gazéification est rapide, traduit par une pente plus raide. Ces taux de dégradation sont donc bien représentatifs de la variation de perte de masse de la particule de charbon au cours du temps. C'est donc à partir de ces données que nous allons évaluer la cinétique chimique de gazéification.

### 5.3.5 Détermination des cinétiques de gazéification

Dans cette manipulation, à la différence de l'expérience de pyrolyse, nous ne suivons pas la température de la particule. De ce fait, nous ne pouvons nous référer seulement à la température du four.

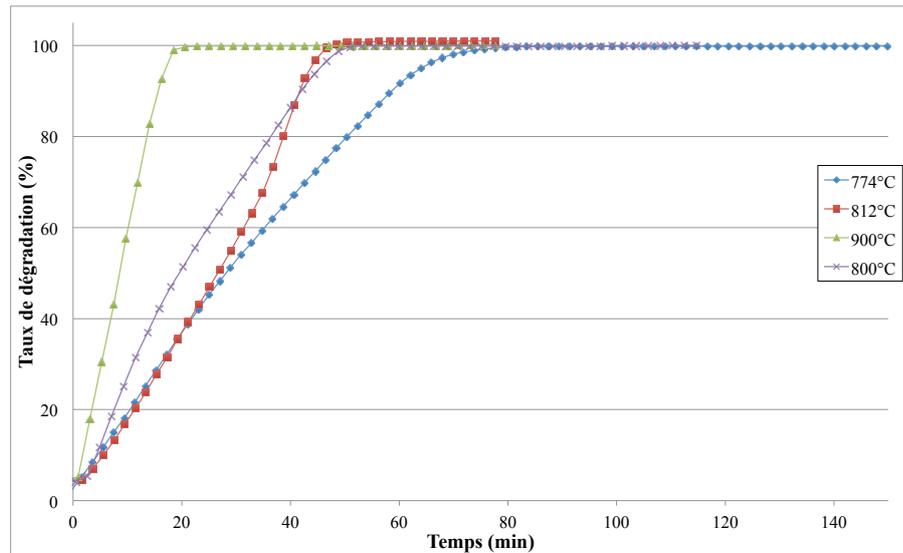


Figure 5.34 – Taux de dégradation de l'élément carbone (représentatif du charbon de bois) lors de la gazéification à la vapeur d'eau.

Nous avons donc supposé que  $T_{four} = T_{part}$ , ceci est en partie vrai car les premiers gaz de pyrolyse sont émis avant la réaction de gazéification qui nous indique que le charbon est arrivé à la même température dans le four de gazéification que celle atteinte en fin de pyrolyse (dans le réacteur en quartz) (voir Figures 5.29 et 5.32).

Une première analyse est le suivi du dihydrogène. La quantité de dihydrogène peut être estimée en se basant sur les réactions principales qui peuvent se produire dans un réacteur de gazéification [235] [137]. La première réaction hétérogène principale permettant la réaction du charbon à la vapeur d'eau est celle de vaporeformage :

- Réaction 1 :  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  (*Gazéification à la vapeur d'eau*);  
 $F_1$  : le débit de production de la réaction 1 (mol/s).

La deuxième réaction constitue une réaction homogène, se produisant dans les gaz due à la présence prédominante de la vapeur d'eau (Water Gas Shift) :

- Réaction 2 :  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$  (*Réaction du gaz à l'eau*);  
 $F_2$  : le débit de production de la réaction 2 (mol/s).

Enfin, une des réactions possibles à l'origine de la création de méthane serait la suivante :

- Réaction 3 :  $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$  (*Méthanation*);  
 $F_3$  : le débit de production de la réaction 3 (mol/s).

Les débits de formation de  $CO$ ,  $CO_2$ , et  $CH_4$  sont déduits des équations stoechiométriques et peuvent s'écrire :

- $F_{CO} = F_1 - F_2$

- $F_{CO_2} = F_2$
- $F_{CH_4} = F_3$

On en déduit la formation de  $H_2$  telle que :  $F_{H_2} = F_1 + F_2 - 2F_3$  ; d'où le bilan en pourcentage volumique :  $\%H_2 = \%CO + 2\%CO_2 - 2\%CH_4$ .

Les expressions  $\%H_2$ ,  $\%CO$ ,  $\%CO_2$  et  $\%CH_4$  représentent les pourcentages volumiques de  $H_2$ , de  $CO$ , de  $CO_2$  et de  $CH_4$  produits au cours de la phase de gazéification. Cette méthode appliquée à nos mesures expérimentales donnent les résultats présentés en Figure 5.35.

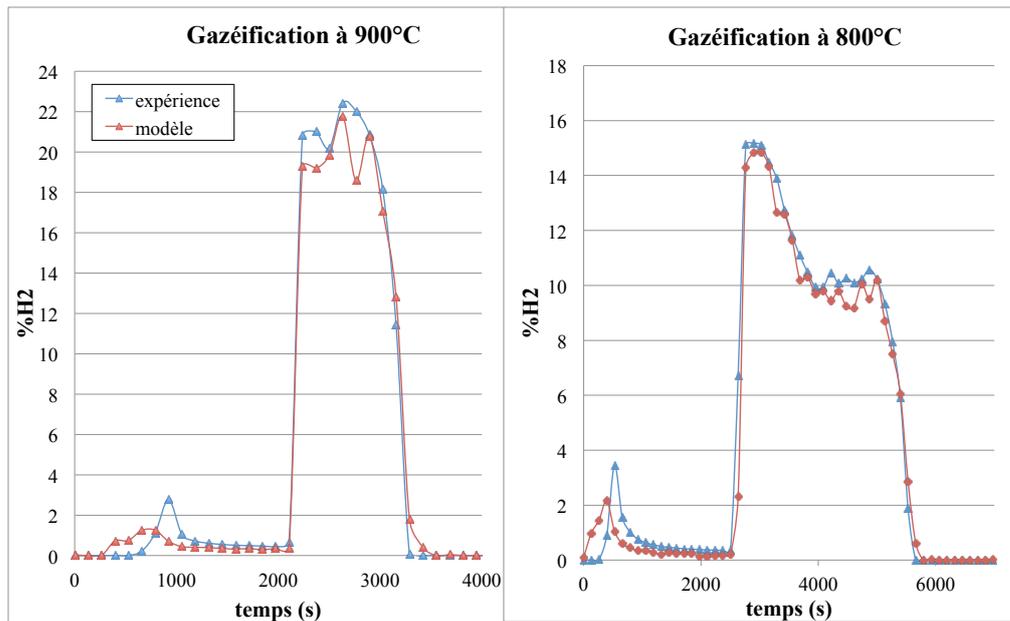


Figure 5.35 – Estimation de la production de dihydrogène en pourcentage volumique et comparaison avec les mesures expérimentales.

Ainsi nous pouvons voir sur cette Figure 5.35 que notre bilan de production de dihydrogène (lors de la réaction de gazéification) au cours du temps est en accord avec les mesures expérimentales mesurées via le  $\mu GC-TCD$ . Avec au maximum 9% d'écart entre les valeurs du modèle et celles mesurées expérimentalement, nous pouvons donc confirmer que les principales réactions dans notre procédé décrivant la gazéification sont : la méthanation, la gazéification à la vapeur d'eau et la réaction du gaz à l'eau. De plus, cela nous a permis de vérifier la cohérence de nos mesures expérimentales dont le bilan est satisfaisant.

Néanmoins, ceci n'est pas suffisant pour décrire les cinétiques de chaque réaction, car une donnée est manquante : celle de la mesure de concentration en eau au cours du temps.

Nous nous sommes donc tournés vers une estimation simplifiée sous forme de réaction du premier ordre pour la cinétique chimique de la réaction de gazéification. Pour ce faire, nous nous appuyons sur la dynamique de perte de masse de carbone contenue dans le charbon ( $m_C$ ), évaluée à partir de la masse de carbone contenue dans les gaz produits (voir Équation (5.14), et Figure 5.34). Le bilan carbone s'écrit alors :

$$\frac{dm_C}{dt} = -k \cdot m_C(t) \quad (5.15)$$

### 5.3. Étude expérimentale de la gazéification

D'où l'expression suivante :

$$\frac{m_C}{m_0} = \exp(-kt) \quad (5.16)$$

Avec  $m_0$  la masse initiale de Carbone à  $t=0s$ ,  $t$  le temps,  $k$  la constante de cinétique en ( $s^{-1}$ ). Pour les expériences où le charbon n'a pas entièrement réagi, comme celles à  $674^\circ\text{C}$  et  $724^\circ\text{C}$ , nous nous sommes appliqués à faire correspondre la pente initiale de l'évolution du taux de dégradation du carbone théorique à celle obtenue expérimentalement. Ce modèle conduit à une bonne représentation puisque les courbes calculées par le modèle (lignes avec croix Figure 5.36) suivent relativement bien les courbes calculées à partir des données expérimentales. Les constantes de vitesses obtenues sont indiquées dans le Tableau 5.15.

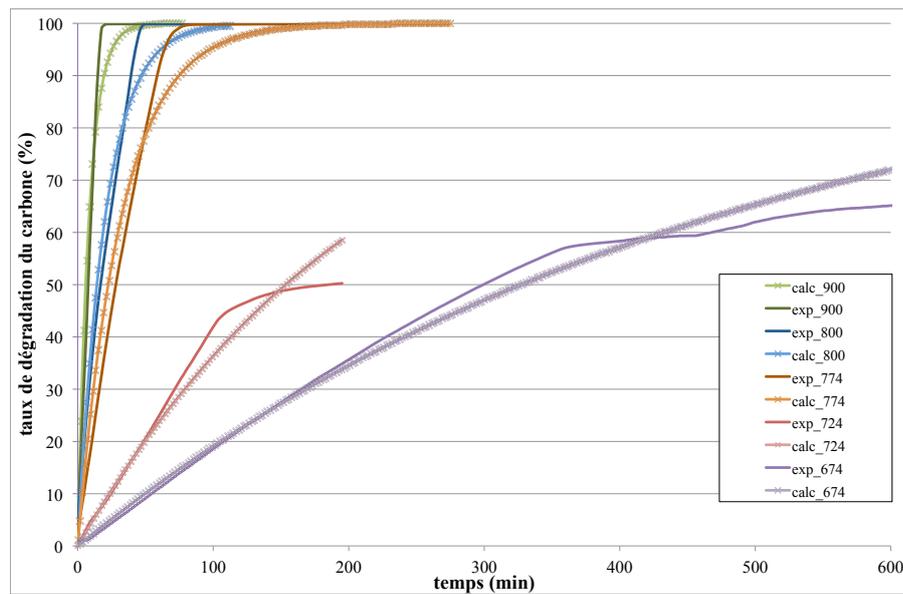


Figure 5.36 – Évolution du taux de dégradation du carbone (calculé expérimentalement et suivant le modèle 0D) au cours de la phase de gazéification pour les températures de four suivantes :  $900^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $774^\circ\text{C}$ ,  $724^\circ\text{C}$  et  $674^\circ\text{C}$ .

Tableau 5.15 – Constantes de vitesse pour la gazéification des charbons de bois à la vapeur d'eau.

T( $^\circ\text{C}$ )	k ( $s^{-1}$ )
674	$3,535.10^{-5}$
716	$2,209.10^{-5}$
724	$7,530.10^{-5}$
774	$5,137.10^{-4}$
800	$8,170.10^{-4}$
812	$6,126.10^{-4}$
900	$1,974.10^{-3}$

Dans ce tableau, les constantes de vitesse semblent augmenter avec la croissance de la température du four. Grâce à ces données, nous pouvons retrouver les paramètres décrivant la loi d'Arrhenius, c'est-à-dire l'énergie d'activation ( $E_a$  en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et le facteur pré-exponentiel ( $k_0$ ). Cette loi permet de décrire l'évolution des quantités de gaz produits en fonction de la température.

Nous interpolons ensuite les résultats obtenus par une régression linéaire, dont l'équation sera l'équivalent de :  $y = -\frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} + \ln(k_0)$ . Finalement, les valeurs obtenues sont :  $E_a = 19,829 \text{ kJ/mol}$  et  $k_0 = 2,0534.10^6 \text{ s}^{-1}$ . Suivant Girouds [140], la gamme de valeurs possibles

est dépendante du combustible et varie entre 10 et 45 kJ/mol. Une revue récente issue de la littérature [146] démontre la variabilité des constantes de cinétiques permettant de décrire la gazéification du charbon de bois dont quelques extraits sont décrits dans le Tableau 5.16.

Tableau 5.16 – Cinétiques chimiques des réactions homogènes principales se déroulant lors de la gazéification de la biomasse (R est exprimé en  $\text{kmol.m}^{-3}\text{s}^{-1}$ . c in  $\text{kmol.m}^{-3}$ ).

$\text{CO} + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $R_{\text{CO}} = Ae^{-E_a/(RT)}c_{\text{CO}}^\alpha c_{\text{O}_2}^\beta c_{\text{H}_2\text{O}}^\gamma$					
$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A^a$	
1	0.25	0.5	167	$2.32 \times 10^{12}$	
1	0.5	0.5	126	$1.30 \times 10^{11}$	
1	0.3	0.5	66.9	$4.78 \times 10^8$	
1	0.25	0.5	289	$1.28 \times 10^{17}$	
1	0.5	0.5	126	$1.00 \times 10^{10}$	
1	0.5	0.5	126	$3.25 \times 10^{10}$	
$\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ $R_{\text{H}_2} = AT^\delta e^{-E_a/(RT)}c_{\text{H}_2}^\alpha c_{\text{O}_2}^\beta$					
$\alpha$	$\beta$	$\delta$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A^a$	
1	1	0	109	$2.20 \times 10^9$	
1.5	1	-1.5	28.5	$5.16 \times 10^{13}$	
1	1	0	125	$1.08 \times 10^{13}$	
1	1	0	42	$1.00 \times 10^{14}$	
$k_{\text{H}_2}/k_{\text{CO}} = 2.86^g$					
(1) $\text{CH}_4 + 0.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$					
(2) $\text{CH}_4 + 1.5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $R_{\text{CH}_4} = AT^\delta e^{-E_a/(RT)}c_{\text{CH}_4}^\alpha c_{\text{O}_2}^\beta$					
(3) $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$					
Stoichiometry <sup>h</sup>	$\alpha$	$\beta$	$\delta$	$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A^a$
(1)	0.5	1.25	0	126	$4.40 \times 10^{11}$
(2)	-0.3	1.3	0	203	$2.80 \times 10^9$
(3)	-0.3	1.3	0	203	$1.10 \times 10^9$
i	0.7	0.8	0	203	$5.01 \times 10^{11}$
(3)	1	1	-1	130	$5.16 \times 10^{13}$
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$ $R_{\text{CH}_4} = Ae^{-E_a/(RT)}c_{\text{CH}_4}c_{\text{H}_2\text{O}}$					
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$A$ (m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
125			$3.00 \times 10^8$		
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ $R_{\text{WGSR}} = Ae^{-E_a/(RT)}(c_{\text{CO}}c_{\text{H}_2\text{O}} - c_{\text{CO}_2}c_{\text{H}_2}/K)^k$					
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )			$A$ (m <sup>3</sup> kmol <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )		
12.6			$2.78 \times 10^3$		

Le graphe (Figure 5.37) illustre les résultats des modèles de cinétiques (sous forme d'une loi d'Arrhenius) différenciés par la variabilité des constantes  $E_a$  et  $k_0$ , et montre ainsi des comportements très différents. Ainsi, il existe dans la littérature un important panel de constantes de cinétiques chimiques décrivant la gazéification de la biomasse. Cette quantité d'informations est si importante qu'elle permet difficilement de pouvoir juger laquelle de ces constantes serait la plus représentative et applicable à notre cas de gazéification en lit fluidisé dense. C'est pourquoi nous avons exploité nos propres expériences de gazéification.

Néanmoins, les manipulations doivent être complétées par des mesures plus précises afin de déterminer des cinétiques utilisables en modélisation ; notamment, la mesure de concentration en eau est importante pour obtenir un bilan des différentes réactions se produisant lors de la gazéification. En effet, nous avons pu déterminer quelles étaient les réactions prépondérantes dans notre procédé de gazéification (la méthanation, la gazéification à la

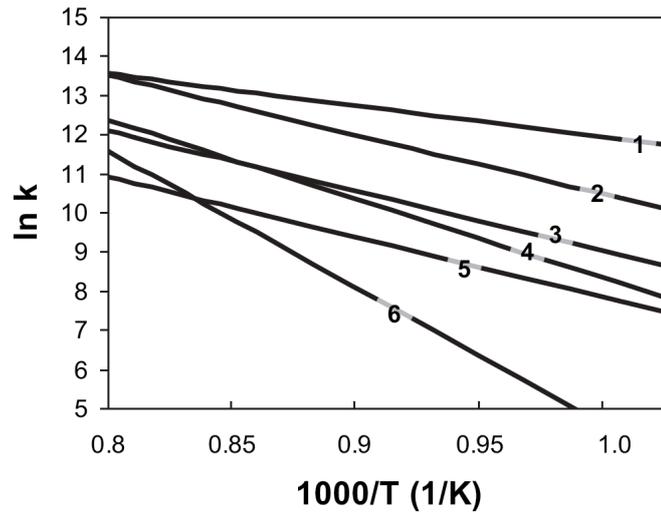


Figure 5.37 – Graphe représentatif des lois de cinétiques chimiques obtenues en fonction du rapport  $\frac{1}{T}$  permettant de déduire les lois d'Arrhénius décrites dans le Tableau 5.16 pour la réaction d'oxydation du CO[146] : 1 : Hottel et al. [177]; 2 : Howard et al. [178]; 3 : Jensen et al.[191]; 4 : Dryer and Glassman [99]; 5 : Hannes[160]; 6 : Yetter et al. [359].

vapeur d'eau et la réaction du gaz à l'eau) grâce à un bilan en dihydrogène, qui a été satisfaisant, mais reste insuffisant pour la détermination des cinétiques chimiques.

### 5.3.6 Conclusion sur les essais de gazéification

Pour conclure sur cette partie, nous avons mis en place un dispositif expérimental permettant de reproduire la phase de gazéification à la vapeur d'eau des charbons de bois, issus des expériences de pyrolyse. La température de four imposée correspond à la température finale atteinte par le tourillon de bois en fin de pyrolyse, soit de 674°C à 900°C. L'intérêt de cette manipulation est à la fois d'obtenir des cinétiques chimiques adéquates pour la simulation en DEM, et de comparer les résultats obtenus à partir des charbons issus des pyrolyses rapide et lente.

Le type de pyrolyse, permettant d'obtenir un charbon de bois, n'a finalement pas beaucoup d'effet sur la composition des gaz de sortie obtenue lors de la phase de gazéification. En effet, nous n'avons pas constaté de tendances spécifiques liées au type de pyrolyse. Seule la température finale de pyrolyse, et donc celle appliquée au four de gazéification, semble avoir une influence importante sur la composition finale du charbon de bois (masse de carbone dans le charbon de bois), et sur la composition des gaz produits lors de la gazéification. En effet, nous avons noté que les charbons issus de la pyrolyse lente produisent un volume plus conséquent de gaz. Ceci paraît cohérent du fait que le charbon contient davantage de carbone, et donc plus de matière à gazéifier que les charbons issus de pyrolyse rapide.

Les gaz produits sont majoritairement composés de dihydrogène et de dioxyde de carbone. La réaction hétérogène du carbone à la vapeur d'eau et la réaction homogène de "water gas shift" sont probablement à l'origine de cette composition. Néanmoins, avec l'augmentation de la température, la part de dioxyde de carbone semble laisser place au monoxyde de carbone, qui peut s'expliquer par l'inversement du sens de la réaction de "water gas shift".

À partir des mesures de gaz produits à la sortie du réacteur de gazéification, nous avons déterminé les réactions prépondérantes dans notre procédé de gazéification (la méthanation, la gazéification à la vapeur d'eau et la réaction du gaz à l'eau) grâce à un bilan en dihydrogène, qui a été satisfaisant, mais reste insuffisant pour la détermination des cinétiques chimiques. Nous avons pu néanmoins vérifier la cohérence de nos mesures expérimentales, qui se sont avérées concluantes.

Puis, nous avons déduit la masse de carbone contenue dans ces gaz, et estimé le taux de dégradation du charbon. La dynamique du taux de dégradation a permis de mettre en place une cinétique globale simple décrivant le processus de gazéification, dont la valeur augmente avec une température de four croissante. À partir des mesures de pertes de masse de carbone, nous avons identifié les constantes de cinétiques chimiques ( $E_a$ , l'énergie d'activation et  $k_0$ , le facteur pré-exponentiel) de la réaction de gazéification. La comparaison avec la littérature a démontré qu'il existe une très importante variabilité pour les constantes décrivant les différentes réactions à l'origine de la gazéification. Néanmoins, l'ordre de grandeur de nos résultats est correct par rapport à ceux de la littérature. De plus, les solutions analytiques issues de ce modèle de cinétique globale ont donné de bons résultats, en accord avec les courbes expérimentales.

Finalement et pour conclure, la simulation de la gazéification, compte tenu de sa durée (de l'ordre de quelques heures), n'est pas à la portée de nos moyens numériques actuels car la méthode DEM retenue est trop coûteuse en temps de calcul avec le suivi individuel de chaque paquet de particules. Nous nous limiterons donc à la modélisation de la pyrolyse pour la suite de nos études.

## Conclusion

Les réactions de pyrolyse et de gazéification ont été traitées séparément. Notre travail consiste à regrouper toutes les données nécessaires pour décrire les réactions qui régissent la vapo-gazéification en lit fluidisé dense adapté à la simulation DEM.

Dans le procédé de pyrolyse, nous avons choisi d'utiliser du bois d'hêtre sous forme de tourillon. Nous avons conçu le protocole expérimental afin de mesurer les évolutions du volume (enregistrement à la caméra au travers d'un tube en quartz), de la masse (via ATG), et d'en déduire la masse volumique des particules au cours de la réaction. Afin d'avoir accès à un jeu de données expérimentales complet, nous avons étudié deux types de pyrolyse : la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide.

Lors des réactions de pyrolyse, l'évolution du volume a montré deux comportements distincts, marqués par un changement de pente : une zone d'évaporation de l'eau et une zone de pyrolyse. Les mesures de perte de masse montrent un comportement similaire avec également ces deux mêmes zones, dont les températures de séparation coïncident bien avec celles de l'évolution du volume (100°C pour l'évaporation de l'eau, et 280°C pour la pyrolyse). Nous avons montré que la masse volumique est une fonction de la température.

Ce résultat nécessite de plus amples investigations car cela aurait d'importantes conséquences sur la modélisation de la pyrolyse. En effet, dans notre cas, nous en avons déduit une table de valeurs (qui peut également être mise sous forme de loi) de la masse volumique en fonction de la température de la particule. Suivant le rapport  $\rho_p = m_p/V_p$ , il n'y aurait plus besoin de corrélations pour la simulation de l'évolution du volume et de la porosité de la particule de bois.

À partir des mesures de composition des gaz non condensables et de la masse des condensables en sortie, nous avons évalué les coefficients stoechiométriques, ainsi que la cinétique chimique, sous forme d'une loi d'Arrhenius.

En accord avec les tendances décrites par Deglise, dans nos expériences, nous obtenons plus de condensables et de charbon produits lors de la pyrolyse lente, et plus de gaz produits pour la pyrolyse rapide. De même que les constantes de cinétiques de la pyrolyse lente ont des valeurs inférieures à celles de la pyrolyse rapide, ce qui semble logique étant donné que le temps de séjour de la particule de bois est plus long en pyrolyse lente (20-30 min) que pour la pyrolyse rapide (2-5min).

Lors des expériences de gazéification à la vapeur d'eau, nous avons mis en évidence que les différences entre les charbons issus de pyrolyse lente et rapide n'ont finalement pas beaucoup d'effet sur les résultats de gazéification. Seule la température finale de pyrolyse et de gazéification semble avoir une influence importante d'une part sur la composition finale du charbon de bois, et d'autre part sur la composition des gaz produits lors de la gazéification. En effet, nous avons remarqué que les charbons issus de pyrolyse lente produisent un volume plus conséquent de gaz. Ceci paraît cohérent du fait que le charbon contient davantage de carbone, et donc plus de matière à gazéifier que les charbons issus de pyrolyse rapide.

Les gaz produits sont majoritairement composés de dihydrogène et de dioxyde de carbone. La réaction hétérogène du carbone à la vapeur d'eau et la réaction homogène de "water gas shift" sont probablement à l'origine de cette composition. Néanmoins, avec l'augmentation

de la température, la part de dioxyde de carbone semble laisser place au monoxyde de carbone, qui peut s'expliquer par l'inversement du sens de la réaction de "water gas shift".

La dynamique de la formation des gaz lors de la réaction de gazéification a été déterminée à partir de l'estimation de perte de masse de carbone initiale, en fonction de la masse de carbone mesurée au cours du temps dans les gaz produits. La comparaison avec la littérature a démontré qu'il existe une très importante variabilité pour les constantes décrivant les différentes réactions à l'origine de la gazéification. Cette diversité justifie le fait que nous avons voulu faire nos propres mesures expérimentales afin de connaître toutes les conditions opératoires et d'adapter nos expériences à l'approche numérique utilisée. De plus, l'ordre de grandeur de nos résultats est en accord avec ceux de la littérature.

Finalement, la réaction de gazéification est trop lente, de l'ordre de quelques heures, pour pouvoir être modélisée avec notre approche et les moyens dont nous disposons (12 processeurs au maximum par calcul). De plus, les expériences menées ne nous permettent pas de distinguer les différentes réactions, homogènes et hétérogènes, se produisant lors de la phase de gazéification. Nous nous limiterons donc à la modélisation de la pyrolyse pour la suite de nos études.

## Nomenclature

### Symboles :

$D_{aire}$	: le diamètre déduit à partir de l'aire du tourillon	[ pixel ]
$D_{ell}$	: le diamètre déduit à partir de l'ellipse équivalente du tourillon	[ pixel ]
$D_{rect}$	: le diamètre déduit à partir du rectangle équivalent du tourillon	[ pixel ]
$Aire$	: l'aire du tourillon mesurée	[ pixel ]
$L_{rect}$	: longueur du rectangle équivalent à l'aire mesurée	[ pixel ]
$D_{ref}$	: le diamètre de référence	[ pixel ]
$D_i$	: le diamètre équivalent (ellipse, rectangle, aire)	[ pixel ]
$D_{part,ini}$	: le diamètre initial du tourillon = 8mm	[ mm ]
$L_{part,ini}$	: la longueur initiale du tourillon = 40mm	[ mm ]
$m_{part,ini}$	: la masse initiale du tourillon = 1,35g	[ mm ]
$Volume$	: le volume du composé gazeux	[ mL ]
$V(i)$	: le pourcentage volumique du composé au $i^{ème}$ point de mesure	[ % ]
$Q_{N_2}$	: le débit d'azote entrant	[ mL/min ]
$\Delta t$	: le pas de temps	[ s ]
$\%gaz$	: le pourcentage volumique des composés gazeux	[ % ]
$\widehat{V}_m$	: le volume molaire	[ $m^3.mol^{-1}$ ]
$m_C(gaz)$	: la masse de Carbone dans le gaz considéré	[ g ]
$\widehat{M}_C$	: la masse molaire du Carbone	[ $g.mol^{-1}$ ]
$m_{C,ini}$	: masse initiale de carbone	[ g ]
$m_{charbon,ini}$	: masse initiale de charbon	[ g ]
$\tau_{char}$	: le taux de dégradation du charbon	[ % ]
$m$	: la masse	[ g ]
$m_0$	: la masse initiale à $t=0s$	[ g ]
$m_\infty$	: la masse finale	[ g ]
$t$	: le temps	[ s ou min ]
$k$	: la constante de cinétique	[ $s^{-1}$ ]
$T$	: la température	[ K ]
$E_a$	: l'énergie d'activation	[ $J.mol^{-1}$ ]
$R$	: la constante de gaz des gaz parfait = 8,314	[ $J.mol^{-1}.K^{-1}$ ]
$k_0$	: le facteur pré-exponentiel	[ $s^{-1}$ ]

## Chapitre 6

# Simulation numérique de l'hydrodynamique d'un lit fluidisé dense



*Ce chapitre présente l'étude de la simulation de l'hydrodynamique d'un lit fluidisé dense en utilisant la méthode DEM implémentée dans Ansys Fluent. Nous présentons la comparaison de nos résultats numériques avec deux jeux de données expérimentales issues de la littérature [116] [89]. Le premier cas concerne un lit fluidisé monodisperse ; le second est une étude du mélange et de la ségrégation au sein d'un lit fluidisé bi-solide, composé de particules fines inertes (sable, olivine) et de particules de biomasse de taille très supérieure. L'étude monodisperse a montré l'aptitude du code à représenter correctement la vitesse des particules dans le lit dès lors que le maillage est suffisamment fin pour capturer les hétérogénéités de l'écoulement. La deuxième étude a montré que la méthode DEM permettait de simuler un écoulement bi-solide en lit fluidisé et les trajectoires des particules de biomasse mises en mouvement par collisions avec les particules fines. Néanmoins, l'utilisation d'un nombre important de particules par paquet, nécessaire pour permettre de simuler des lits de taille suffisamment importante pour être représentatifs, introduit une sous évaluation des transferts de quantité de mouvement entre les particules fines et la biomasse. Ceci est traduit par un comportement immergeable de la biomasse -préférentiellement répartie en pied de colonne-, au lieu du comportement flottable (sommets du lit) observé expérimentalement.*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé</b> . . . . .	<b>203</b>
<b>Introduction</b> . . . . .	<b>205</b>
<b>6.1 Cas monodisperse</b> . . . . .	<b>206</b>
6.1.1 Description des expériences monosolides . . . . .	206
6.1.2 Maillages & Géométries numériques . . . . .	207
6.1.3 Taille des paquets . . . . .	208
6.1.4 Propriétés physiques . . . . .	208
6.1.5 Lois de fermeture . . . . .	208
6.1.6 Conditions aux limites . . . . .	210
6.1.7 Conditions initiales . . . . .	210
6.1.8 Déroulement d'une simulation . . . . .	210
6.1.9 Résultats . . . . .	210
6.1.9.1 Méthode de posttraitement des données issues des simulations . . . . .	210
6.1.9.2 Comparaison des résultats expérimentaux et simulations	212
6.1.10 Conclusion . . . . .	217
<b>6.2 Cas bi-solide</b> . . . . .	<b>218</b>
6.2.1 Description des expériences bi-solides . . . . .	218
6.2.2 Maillages & Géométries numériques . . . . .	220
6.2.3 Taille des paquets . . . . .	221
6.2.4 Propriétés physiques . . . . .	221
6.2.5 Modèles de fermeture . . . . .	222
6.2.6 Conditions aux limites . . . . .	223
6.2.7 Conditions initiales . . . . .	223
6.2.8 Déroulement d'une simulation . . . . .	223
6.2.9 Résultats . . . . .	223
6.2.9.1 Méthode de posttraitement des données issues des simulations . . . . .	223
6.2.9.2 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques	224
<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>231</b>
<b>Nomenclature</b> . . . . .	<b>232</b>

---

## Introduction

Simuler un lit fluidisé de gazéification implique avant tout de prédire le comportement hydrodynamique des espèces qui le composent. Les particules de biomasse sont d'assez grande taille (millimétriques, voire centimétriques), souvent sous forme de bâtonnet, elles sont difficilement fluidisables, voire complètement non fluidisables seules. La présence d'un "media" fluidisé, constitué de particules de sable ou d'olivine (catalyseur), permet de mettre en mouvement et de fluidiser la biomasse par chocs collisionnels entre les espèces particulière. En effet, les particules de ce "media" sont de types B de taille de 300 à 500  $\mu\text{m}$  et sont donc facilement fluidisables.

La qualité des gaz produits lors de la pyrolyse et la gazéification ainsi que la localisation des zones réactionnelles est intimement liée à la qualité du mélange de la biomasse au sein du lit de fines particules. Ainsi, une mauvaise dispersion des particules de biomasse peut conduire à un taux de goudrons élevé dans les gaz de synthèse produits. En effet, si la biomasse est complètement "immergeable" (mal fluidisée, reste au fond du lit) la réaction se passera dans la partie basse du réacteur et générera une modification importante du comportement hydrodynamique du lit dû à un dégagement gazeux important, notamment lors de l'étape de dévolatilisation. Au contraire, si la biomasse a un comportement dit "flottable" (dans la partie haute du lit), la réaction se produira au sommet du lit fluidisé réduisant ainsi le temps de contact entre le gaz et les particules de "media", ce qui affectera la qualité des gaz de synthèse produits.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer la faisabilité de l'utilisation d'une méthode DEM pour simuler l'hydrodynamique d'un lit fluidisé dense constitué d'une ou deux classes de particules inertes et à prédire correctement les phénomènes de mélange et ségrégation.

La première partie présente les résultats obtenus sur un lit monodisperse de particules fines avec la comparaison entre les mesures de vitesse et de taux de présence des particules issues de la littérature [116] et celles obtenues par la simulation, ainsi que l'influence de la taille du maillage sur les résultats numériques.

La seconde partie du chapitre présente l'étude du mélange au sein d'un lit fluidisé bi-solide et vise à reproduire le cas expérimental de Detournay et al. [89]. Ces derniers ont étudié l'état de ségrégation du lit à partir d'une méthode dite de lit figé sectionné : le lit fluidisé est découpé en tranches au sein desquelles la composition est évaluée par le ratio biomasse/particules fines.

## 6.1 Cas monodisperse

### 6.1.1 Description des expériences monosolides

Le dispositif expérimental est une colonne cylindrique de 77mm de rayon pour une hauteur totale de 924mm. En partie haute de la colonne se trouve un divergent afin d'éviter l'entraînement des particules (Figure 6.1). Le point de fonctionnement retenu pour cette étude ne comporte pas d'entraînement de particules.

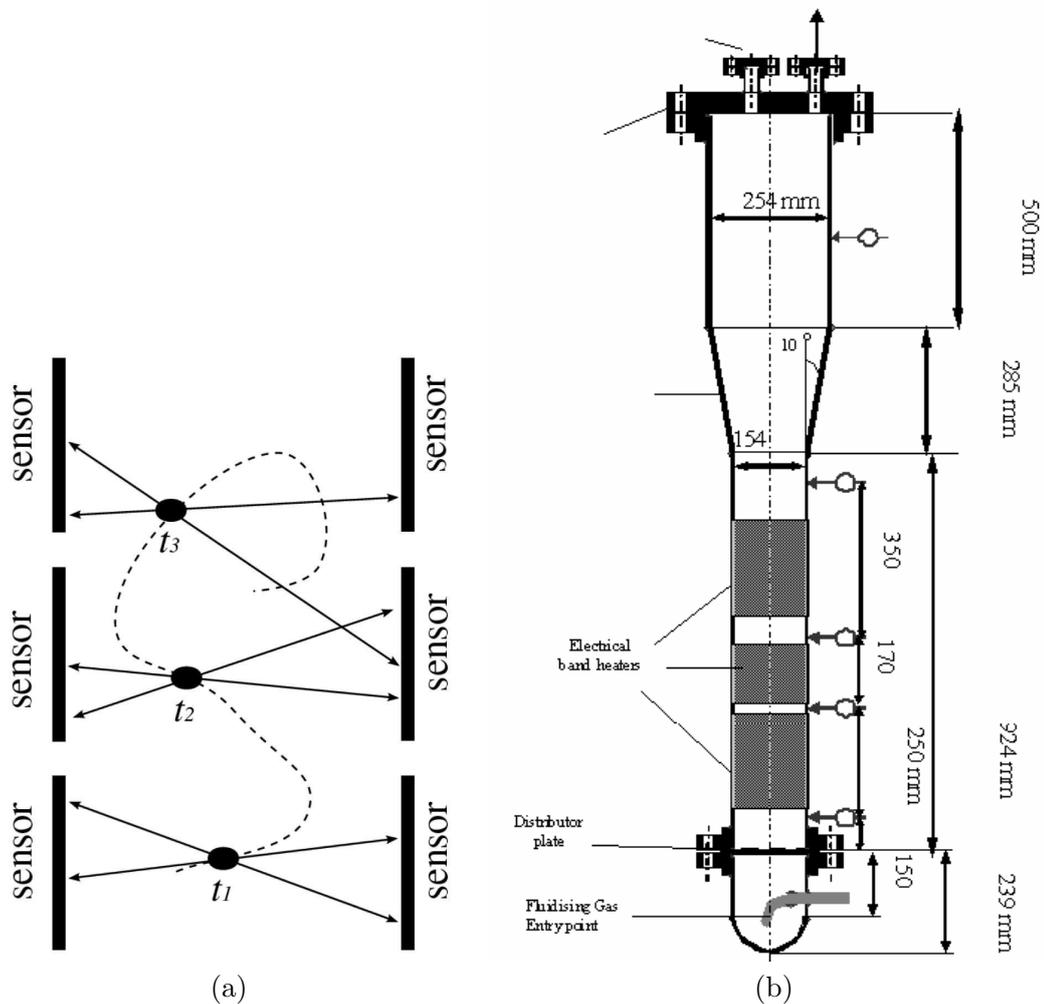


Figure 6.1 – (a) : Croquis du suivi d'une particule par émission de positrons en tomographie afin de localiser sa position de manière lagrangienne; (b) : Schéma et géométrie de la manipulation expérimentale présentée dans l'article de Fede et al. [116].

La méthode PEPT permet de suivre dans un lit fluidisé le mouvement d'un traceur excité à partir des rayons gammas émis et détectés par des capteurs placés autour du lit. Ce traçage, pouvant aller jusqu'à une fréquence de 100 Hz, permet de suivre une particule au sein du lit fluidisé (milieu opaque). La position instantanée de la particule permet de reconstruire sa trajectoire et d'accéder à la vitesse lagrangienne de la particule.

## Méthode de postraitement des données expérimentales

Le postraitement des mesures PEPT [116] a permis d'accéder aux profils radiaux de la composante verticale de la vitesse des particules moyennées en temps et sur la circonférence de la colonne.

En supposant que le lit fluidisé présente un comportement hydrodynamique symétrique par rotation, la moyenne est effectuée sur la circonférence de la colonne en chaque rayon  $r$  du rayon total de la colonne  $R$ . La vitesse moyenne des particules est déduite de leurs trajectoires lagrangiennes  $x_p(t)$  à partir d'un schéma centré du second ordre (6.1) :

$$u_{p,i}(t_n) = \frac{x_{p,i}(t_{n+1}) - x_{p,i}(t_{n-1})}{t_{n+1} - t_{n-1}} \quad (6.1)$$

Afin de comparer avec la simulation numérique, le champ de vitesse est découpé en un maillage quadratique en plusieurs cellules  $C$  de taille :  $\Delta r = 3,85$  mm et  $\Delta z = 12$  mm. La vitesse moyenne des particules dans une cellule  $C$  est décrite dans l'expression (6.2) :

$$U_p(x) = \frac{\sum_{i=1}^{n_e} u_p \Delta t_i \delta}{\sum_{i=1}^{n_e} \Delta t_i \delta} \quad \text{avec : } \delta = 1 \text{ si } i \in C, \text{ et } \delta = 0 \text{ sinon.} \quad (6.2)$$

Le pas de temps  $\Delta t_i$  est associé à  $\frac{1}{2}(t_{i+1} - t_{i-1})$ .

Le nombre d'évènements  $n_e$  correspond au nombre de positions de particules enregistrées au cours de l'expérience. Ainsi, pour calculer une moyenne de vitesse pertinente, il est nécessaire de disposer d'un assez grand nombre d'évènements (positions de la particules dans le temps), comme illustré dans la Figure 6.2.

### 6.1.2 Maillages & Géométries numériques

Afin d'avoir un maillage structuré, la géométrie retenue est celle d'une colonne à base carrée de 14 cm d'arête et de 70 cm de haut. Les surfaces des géométries expérimentale (cercle) et numérique (carrée) ne sont donc pas exactement les mêmes mais le point de fonctionnement, décrit par la suite, conserve la même masse surfacique de solide et les mêmes vitesses débitantes. Ceci permet effectivement de conserver les mêmes caractéristiques physiques du lit, et notamment, la même hauteur de lit.

Deux types de maillage à base d'hexaèdres ont été réalisés (voir Figure 6.3). Le maillage de référence comporte 20 mailles sur une arête ( $\Delta l = 7$  mm, et  $\Delta z = 7$  mm) alors que le maillage dit "fin", dont les mailles sont 1,5 fois plus petites dans les trois directions de l'espace ( $\Delta l = 4$  mm, et  $\Delta z = 4$  mm), comporte 35 cellules sur une arête. En totalité, dans le cas de référence, il y a 40 800 cellules, et celui dit "fin" comporte 201 144 cellules.

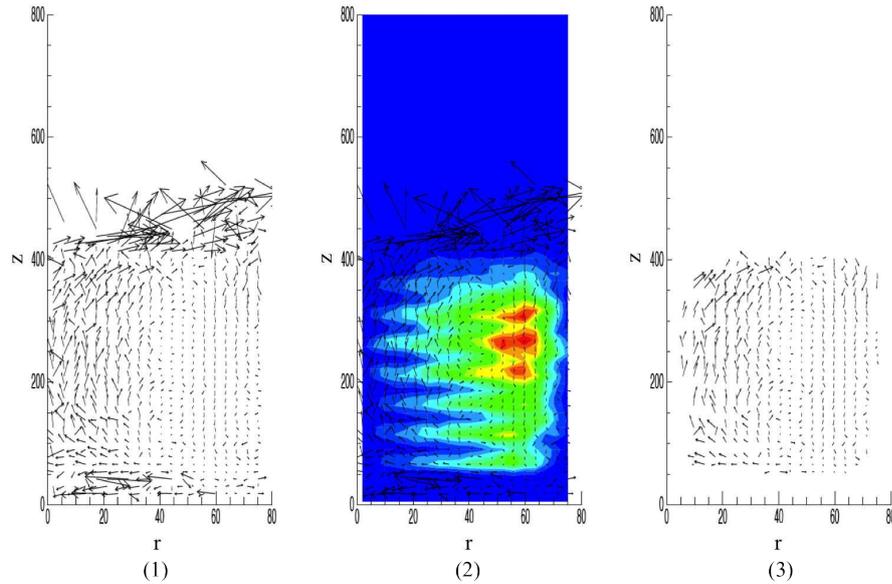


Figure 6.2 – Images des champs de vecteurs vitesses expérimentaux, moyennés dans le temps, pour une particule. Cet exemple est pour  $P = 5$  Bar,  $V_f = 0,32$  m.s<sup>-1</sup>. (1) : champ originel. (2) : champ originel avec la superposition en couleur du nombre d'évènements. (3) : champ obtenu pour un nombre d'évènements  $n_e > 50$ .

### 6.1.3 Taille des paquets

Afin de répondre aux critères établis dans le Chapitre 4, concernant le lien entre la taille des paquets (définie par l'équation (6.3)) et celles des cellules du maillage, où nous avons conclu qu'il fallait une taille de maille minimum de 1,5 à 2 fois la taille du paquet. Or, la taille du paquet est définie en fonction du nombre et de la taille des particules. Le nombre de particules par paquet dans le cas du maillage de référence est de 60 (soit  $d_{paquet} \approx 3,42$  mm), et de 12 dans le cas du maillage fin (soit une taille de paquet de 2 mm de diamètre).

$$d_{paquet} = d_p \cdot n^{1/3} \quad (6.3)$$

### 6.1.4 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des phases retenues pour la simulation sont décrites dans le Tableau 6.1. Les particules sont supposées monodisperses et sphériques. Le gaz injecté est de l'azote à une température de 298 K et une pression de 5 Bar.

La masse imposée numériquement a été ajustée afin de conserver le même rapport masse/surface que dans le cas expérimental. Dans notre cas numérique, nous utiliserons donc une masse de 2,63 kg de particules contre 2,5 kg dans l'expérience.

### 6.1.5 Lois de fermeture

#### Transfert fluide → particules

La loi de traînée utilisée dans les calculs est celle de Wen and Yu [348] :

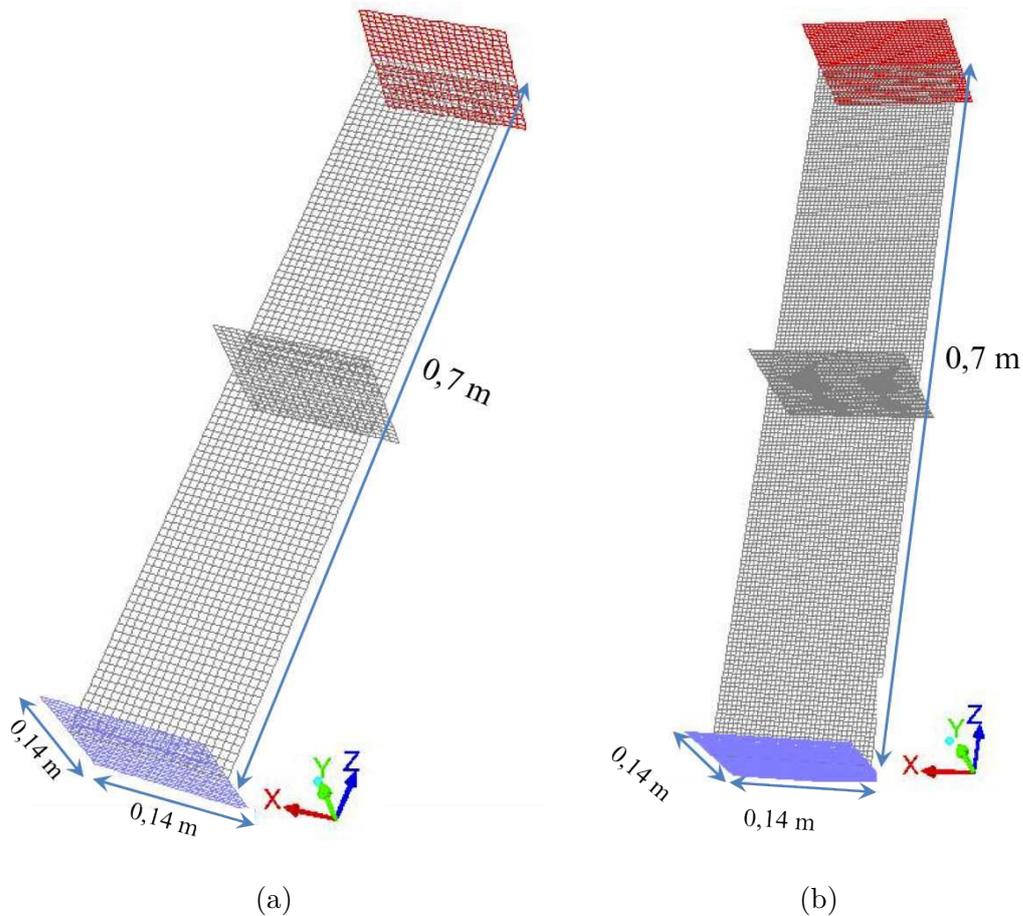


Figure 6.3 – Géométries et maillages pour les simulations du lit fluidisé monodisperse ; (a) : Image du maillage de "référence" et (b) : Image du maillage "fin".

Tableau 6.1 – Propriétés des phases solide et gazeuse dans des conditions de pression à 5 Bar et une température de 298 K.

Propriétés	Gaz	Particules	
	(Azote)	Exp.	Num.
Viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$1,79.10^{-5}$	–	–
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	5,72	740	740
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	–	875	875
Masse de solide (kg)	–	2,5	2,63

$$C_{d,WY} = \begin{cases} 0,44\alpha_g^{-1,7} & \text{si } Re_p \geq 1000 \\ \frac{24}{Re_p} (1 + 0,15Re_p^{0,687}) \alpha_g^{-1,7} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (6.4)$$

### Modèle de collision

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle, basé sur l'approche linéaire de ressort amorti, en négligeant les forces de friction et tangentielles, avec les paramètres suivants : une constante de raideur  $k = 1000 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,9$ .

## Modèle de turbulence

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz.

### 6.1.6 Conditions aux limites

La grille de fluidisation en pied de lit est modélisé par une condition de vitesse imposée pour le gaz de  $0,32 \text{ m.s}^{-1}$  (identique aux conditions expérimentales), et par un mur pour les particules. La sortie de la colonne de fluidisation est une sortie libre pour le gaz, et un mur pour les particules. Une condition d'adhérence (vitesse tangentielle nulle) est imposée sur les parois verticales pour le gaz, et un mur pour les particules.

### 6.1.7 Conditions initiales

Le domaine est initialisé avec une masse de solide de 2,63 kg et un taux de présence des particules,  $\alpha_p$ , égal à 0,335 au repos pour les deux simulations, c'est-à-dire sur une hauteur de lit de 54,14 cm. La vitesse de l'air est initialisé à  $0,32 \text{ m.s}^{-1}$  dans tout le domaine. Notons que, pour le maillage "référence", nous utilisons 168 911 paquets, tandis que pour le maillage fin, nous en utilisons 844 557 pour une masse de lit identique.

### 6.1.8 Déroulement d'une simulation

Les calculs sont effectués sur 4 processeurs pour le maillage de référence et sur 12 pour le maillage fin. Ceci conduit à un temps CPU de 3 h par seconde physique pour le maillage de référence et 4 jours par seconde physique pour le cas du maillage fin.

Nous avons simulé 22s de temps physique pour le maillage fin et 28 s pour le maillage de référence. Ces résultats mettent en évidence deux comportements distincts :

- une première étape d'établissement du régime hydrodynamique jusqu'à 10 s environ ;
- au-delà de ce temps le régime se rapproche d'un comportement macroscopiquement stationnaire permettant d'obtenir les moyennes temporelles des grandeurs physiques du lit.

### 6.1.9 Résultats

#### 6.1.9.1 Méthode de posttraitement des données issues des simulations

Les moyennes temporelles des différents paramètres issus de la simulation sont effectuées sur des droites horizontales (en X et en Y), traversant le milieu du lit de particules sur plusieurs hauteurs Z (115 mm, 165 mm, 265 mm et 310 mm). Il est à noter que les moyennes temporelles des profils radiaux issus de la simulation numérique ne sont pas moyennées sur la circonférence de la colonne, comme décrits dans l'expérience.

Néanmoins, pour vérifier si l'hypothèse de moyenne expérimentale effectuée sur la circonférence de la colonne est valable, nous avons tracé les profils de vitesses de particules moyennés en temps sur les droites transversales en Ox et Oy (voir Figure 6.4). Pour obtenir ces profils, les vitesses des particules sont présentées en chaque point du maillage à partir d'une droite traversant le centre du lit horizontalement à une hauteur donnée. Ces vitesses sont définies comme suivant :

- la vitesse moyenne sur une cellule de maillage s'effectue à partir de la vitesse de chaque particule présente dans la maille :

$$\langle u_p(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_i^N u_{p,i}(t) \quad (6.5)$$

Avec N le nombre de particules dans la maille,  $u_{p,i}$  la vitesse de la particule  $i$ ,  $t$  le temps.

- la moyenne dans le temps des vitesses obtenues est décrite par l'équation suivante :

$$\overline{\langle u_p \rangle} = \frac{1}{T} \sum_{t_0}^T \langle u_p(t) \rangle \Delta t \quad (6.6)$$

Avec T le temps total,  $t_0$  le temps initial,  $\Delta t$  le pas de temps.

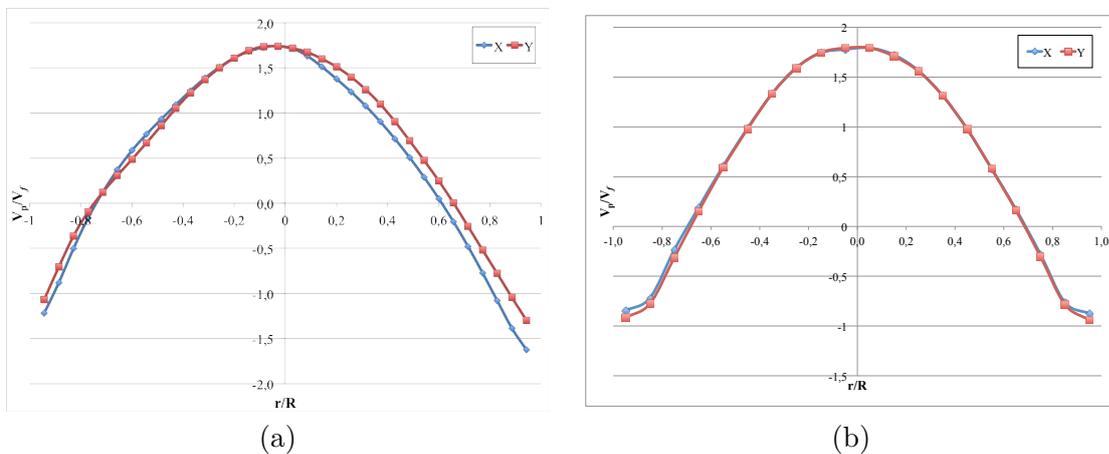


Figure 6.4 – Profils de vitesses verticales des particules obtenus pour les maillages de référence et fin ; (a) maillage fin à une hauteur  $Z = 265\text{mm}$  et (b) maillage de référence à une hauteur  $Z = 165\text{mm}$ .

Les courbes obtenues suivent la même allure, mais on peut déjà soupçonner un effet de moyenne temporelle dans le cas du maillage fin, où les profils sont moins symétriques que ceux du maillage de référence, dont les moyennes ont été effectuées sur un temps physique plus long.

L'hypothèse de moyenne sur la circonférence de la colonne pour les profils de vitesse des particules est donc correcte et fiable.

## 6.1.9.2 Comparaison des résultats expérimentaux et simulations

Les profils radiaux de la vitesse verticale des particules, présentés en Figure 6.5, issus des mesures expérimentales et des résultats de simulation numérique, pris à trois hauteurs différentes dans le lit, présentent une vitesse maximale et positive au centre de la colonne ( $r/R = 0$ ), due à l'ascension des bulles et une vitesse négative en proche paroi ( $0,7 < r/R < 1$ ), due à la redescende des particules le long des parois de la colonne.

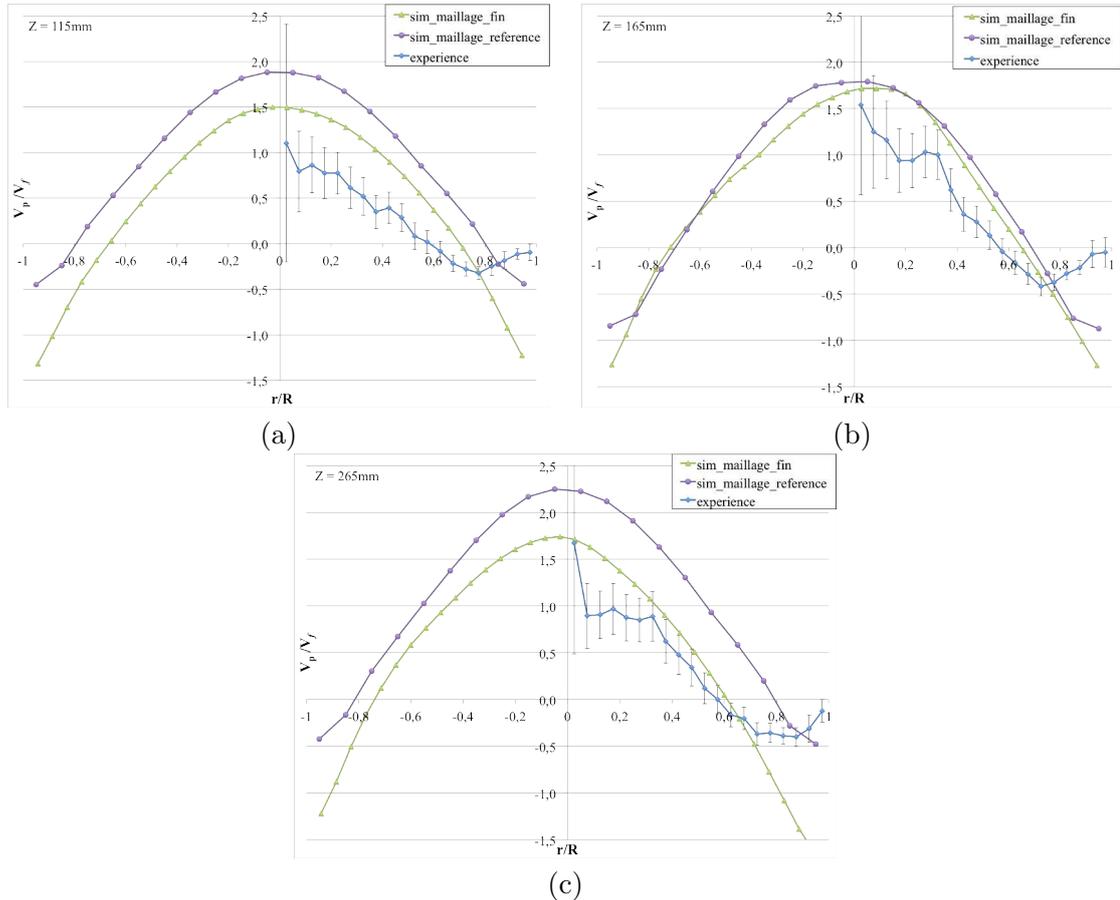


Figure 6.5 – Profils radiaux, moyennés dans le temps, de la variation de la vitesse verticale des particules à différentes hauteurs de lit. Comparaison entre les résultats de simulations (maillage de référence et fin) et mesures expérimentales; (a) : Profils à une hauteur  $Z = 115\text{mm}$ , (b) : Profils à une hauteur  $Z = 165\text{mm}$ , (c) : Profils à une hauteur  $Z = 265\text{mm}$ .

Sur l'ensemble des profils tracés en Figure 6.5, le maillage de référence surestime la vitesse verticale des particules au centre du lit par rapport aux résultats expérimentaux et ceux obtenus en maillage fin.

En effet, le nombre réduit de mailles sur la section du lit tend à homogénéiser l'écoulement et prédit mal la formation des agrégats dans le lit, conduisant à une surestimation du taux de présence des particules, comme illustré dans la Figure 6.6.

Cette surestimation du taux de présence des particules induit une surévaluation de la vitesse du gaz (voir Figure 6.7) et par conséquent de la vitesse des particules entraînées par les bulles.

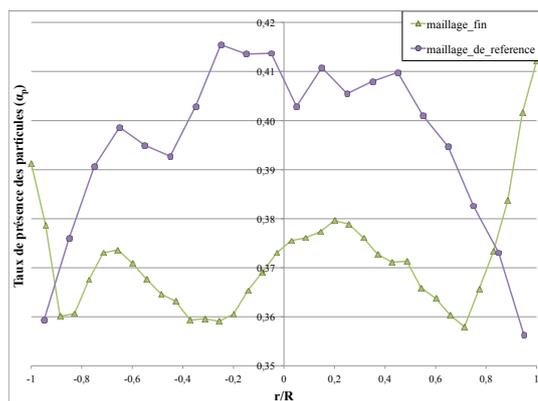


Figure 6.6 – Profils de taux de présence de particules moyennés dans le temps à une hauteur  $Z = 265\text{mm}$  obtenus par la simulation pour les maillages de référence et fin.

Bien que insuffisamment moyenné (profils non symétriques), le profil radial de la fraction volumique moyenné en temps pour le maillage fin est logique avec un minimum au centre et des valeurs maximales en parois du lit à la différence de celui avec le maillage de référence.

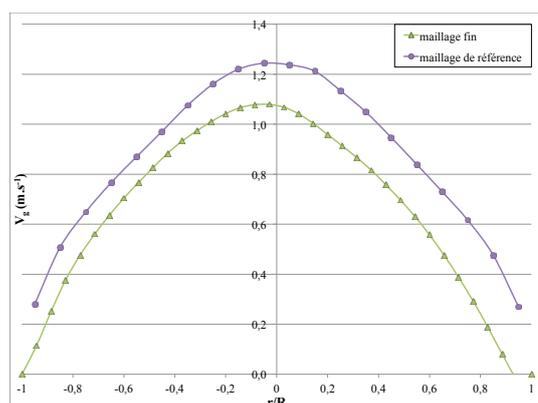


Figure 6.7 – Profils de vitesse verticale du gaz à une hauteur  $Z = 265\text{mm}$  obtenus par la simulation numérique pour les maillages de référence et fin.

Près des parois, les mesures expérimentales indiquent que la vitesse moyenne des particules est quasiment nulle (voir Figure 6.5); contrairement à la vitesse descendante en proche parois prédite par la simulation numérique, qui est bien plus importante que celle mesurée expérimentalement, alors que l'incertitude de mesure est faible dans cette zone. Plusieurs hypothèses peuvent être à l'origine pour justifier cet écart :

1. La durée des moyennes temporelles n'est pas suffisante pour obtenir une complète convergence des moyennes. En effet, dans un lit fluidisé dense la moyenne surfacique de la moyenne temporelle du débit vertical des particules doit être nulle, ce qui ne semble pas être parfaitement le cas pour les résultats numériques. Cette non convergence parfaite des moyennes est confirmée par la Figure 6.4, où on peut voir que les profils radiaux pris selon la direction  $Ox$  et  $Oy$  coïncident au centre du lit et montrent un écart plus important en proche paroi, qui ne peut être attribué qu'au nombre d'évènements moyennés. Il en est de même pour la fraction volumique des particules présentée en Figure 6.6, où nous avons des profils dissemblables pour les deux maillages, sachant que celui qui décrit au mieux la physique est celui du

maillage fin, avec une concentration plus importante de particules en proche paroi. Par exemple, pour une hauteur de 265 mm, la moyenne linéique sur l'axe  $Ox$  est de 0,82 kg/s pour le maillage fin au lieu d'obtenir 0 kg/s en moyenne sur une section de lit fluidisé dense en régime macroscopiquement stationnaire.

2. La condition aux limites particules-parois est traitée par chocs inélastiques avec l'approche de sphère molle. Néanmoins, les valeurs utilisées décrivant les collisions sont empiriques, et donc mériteraient d'être ajustées.
3. Les particules ont été supposées sphériques et monodisperses, ce qui n'est généralement pas le cas. Fede et al. [116] ne précisent pas l'étendue granulométrique de la phase particulaire.
4. Un maillage plus fin en proche parois pourrait permettre une meilleure description de l'hydrodynamique dans cette zone : des hétérogénéités locales de l'écoulement, notamment du flux descendant de solide. En effet, un maillage grossier surestime l'épaisseur de la zone descendante de solide.

D'autre part, les résultats des simulations numériques semblent montrer une augmentation de ces extrema avec la hauteur du lit fluidisé. L'intensité de cette vitesse au centre du réacteur augmente avec la hauteur (voir Figure 6.8).

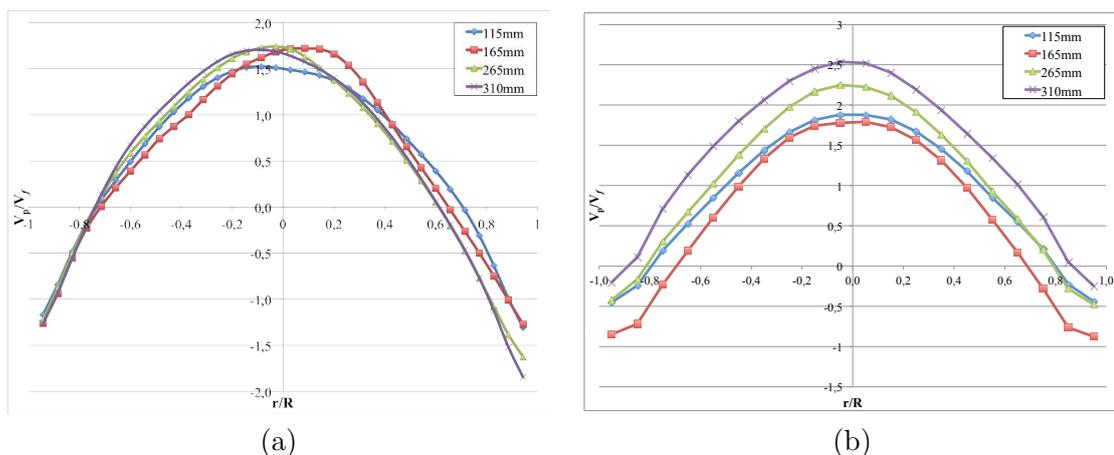


Figure 6.8 – Profils de vitesse verticale des particules à plusieurs hauteurs ( $Z = 115$  mm, 165 mm, 265 mm et 310 mm) obtenus pour différents maillages ; (a) maillage fin et (b) maillage de référence.

Ce phénomène est à attribuer à la croissance et à la coalescence des bulles au centre du lit avec la hauteur. L'augmentation du diamètre des bulles engendre une augmentation de leur vitesse et par conséquent de la vitesse des particules entraînées dans leurs sillages.

En effet, dans la Figure 6.9 est présenté le taux de présence des particules sur un plan de coupe du lit d'une épaisseur de 1 cm à différents instants. Des bulles se forment au bas du lit, coalescent à mi-hauteur pour éclater ensuite en surface. De même, dans la Figure 6.10 est représentée la vitesse verticale pour chaque paquet sur une tranche de lit de 1cm d'épaisseur, nous pouvons observer l'augmentation de la vitesse des particules dans le sillage des bulles ascendantes formées au travers du lit.

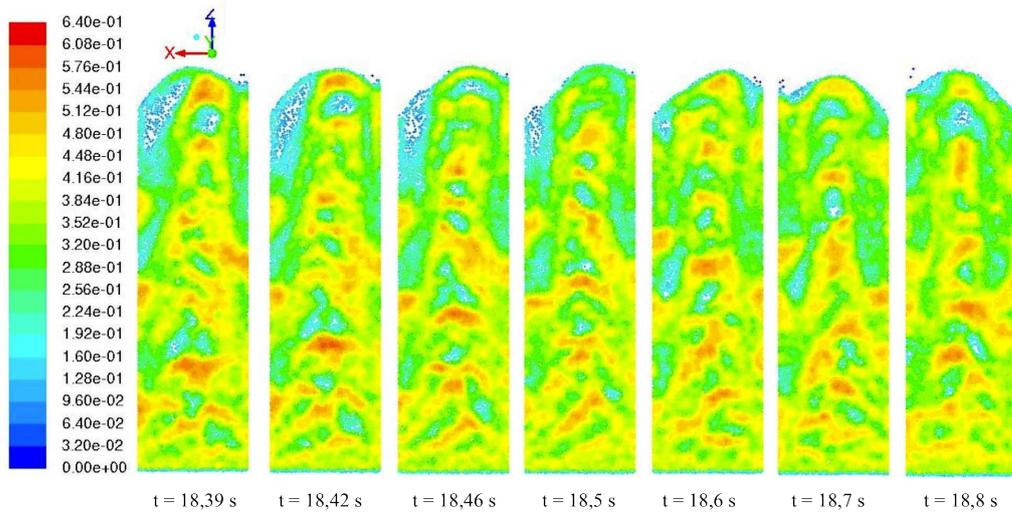


Figure 6.9 – Champ de paquets de particules coloriés par le taux de présence de solide en instantané, pour différents temps, sur un plan de coupe du lit d’une épaisseur de 1 cm.

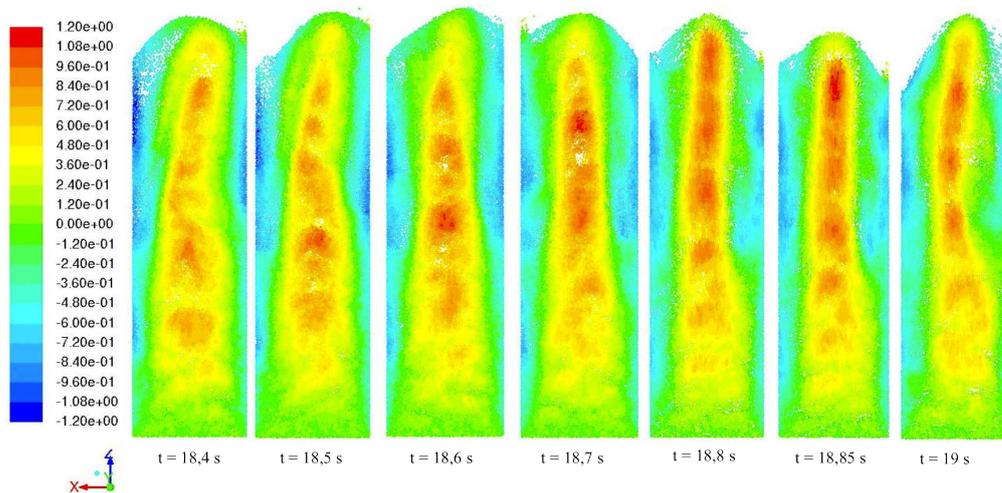


Figure 6.10 – Champ de paquets de particules coloriés par leurs vitesses verticales (m/s) en instantané, pour différents temps, sur un plan de coupe du lit d’une épaisseur de 1 cm.

Dans la Figure 6.11 le champ de vecteur vitesse des particules montrent leurs mouvements contra-rotatifs et la formation du cône de Werther [349] : ascension des particules dans le sillage des bulles au centre de la colonne et descente en parois.

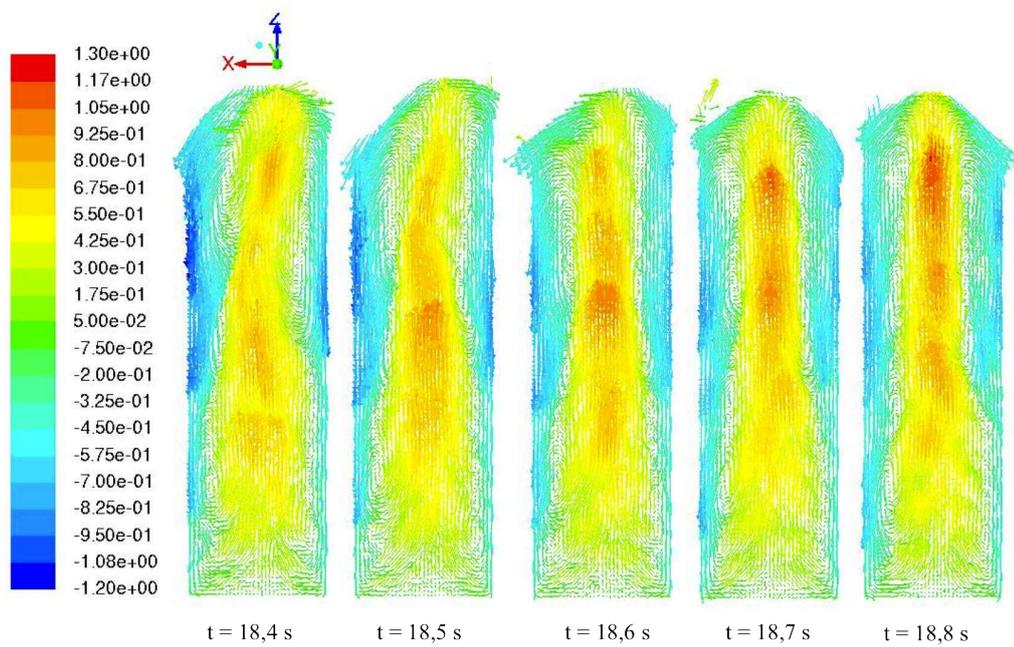


Figure 6.11 – Champ de vecteurs vitesse (m/s) des paquets instantané, tracés pour chaque paquet, pour différents temps, sur un plan de coupe du lit d’une épaisseur de 1 cm.

### **6.1.10 Conclusion**

Les résultats donnés par le maillage fin sont plus proches des mesures expérimentales que les résultats donnés par le maillage de référence. L'incertitude sur les résultats expérimentaux est la plus importante au centre de la colonne, on peut donc conclure que globalement nous avons un bon accord entre les résultats des simulations numériques pour le maillage fin et les mesures expérimentales, comme le montre le graphe à  $Z= 265$  mm de la Figure 6.5.

## 6.2 Cas bi-solide

Les procédés de combustion de la biomasse ou les gazogènes sont des exemples de systèmes à lit fluidisé, où les propriétés des matériaux impliqués dans fluidisation diffèrent remarquablement. Les particules de biomasse sont généralement si légères et grandes en taille qu'elles ne peuvent pas être correctement fluidisées. Ainsi, l'addition d'un matériau inerte, avec des propriétés de fluidisation classiques, tels que du sable ou de l'olivine, est indispensable pour faciliter leur fluidisation.

La ségrégation des particules de biomasse et du "media" est l'une des complications qui affecte négativement la performance des unités à lit fluidisé dans lesquelles les réactions chimiques ont lieu. Parce que la masse volumique de la biomasse est plus faible que celle du "media" fluidisé, ces particules ont tendance à migrer vers les couches supérieures du lit [123].

Cette effet induit une hétérogénéité de la distribution des produits de réaction ainsi qu'un profil de température non uniforme dans le lit, et provoque une baisse de rendement en produits souhaités avec la formation de goudrons et l'apparition de zones froides / chaudes dans le lit. Ainsi, il est extrêmement important d'acquérir une connaissance détaillée des phénomènes de ségrégation dans les lits fluidisés.

### 6.2.1 Description des expériences bi-solides

Les expériences menées au sein du Laboratoire du Génie Chimique de Toulouse par Marc Detournay au cours de ses travaux de thèse [88] ont permis de déterminer l'effet de la concentration de biomasse dans le lit fluidisé composé de "media" (sable) et de la vitesse de fluidisation sur l'état de mélange et de ségrégation des particules de biomasse. Les expériences ont permis de mesurer l'indice de mélange de la biomasse à partir d'une technique de lit figé sectionné : après avoir laissé la biomasse et le "media" se mélanger sous l'effet de la fluidisation, durant un temps relativement long permettant d'atteindre l'équilibre hydrodynamique (2 à 3 min), le débit de fluidisation est brusquement arrêté entraînant la sédimentation du lit, et la formation d'un lit dit figé. À l'aide de glissières métalliques insérées au travers de la colonne, le lit est découpé en tranches de 5 cm d'épaisseur. La masse de particules de biomasse et de "media", de chacune des tranches, une fois récupérées par aspiration, est mesurée par tamisage.

Le temps nécessaire pour atteindre un certain équilibre dynamique de fluidisation, pour le mélange et la ségrégation de bâtonnets de biomasse dans un lit de sable bouillonnant, a été étudié par Zhang et al. [366] au travers de l'analyse de profils axiaux de concentration de biomasse. Ces derniers ont conclu que [89] :

- l'équilibre dynamique entre le mélange et la ségrégation est établi après environ 50 secondes,
- à mesure que la vitesse du gaz augmente, le système évolue d'un état de ségrégation totale vers un lit parfaitement mélangé et enfin à un lit en état de ségrégation partielle (les bâtonnets sont en flottaison dans la région supérieure du lit)

Ces affirmations ont également été confirmées par Rowe et al. [287] et Zarza Baleato [364], qui ont constaté la rapidité d'établissement d'un équilibre dynamique entre le mélange et

la ségrégation après la mise en suspension du solide. Cet équilibre est caractérisé par une distribution axiale des constituants qui, de manière générale, est fonction des paramètres suivants [89] : vitesse superficielle du gaz de fluidisation, rapport de masses volumiques des particules, rapport de tailles des particules, proportions relatives des différents constituants.

Ce type de mesure, intervenant sur un lit statique, après sédimentation du mélange, semble pertinente pour caractériser l'état de mélange et ségrégation, comme le montre Fotovat et al. [123] qui ont comparé ces mesures de lit figé à celles obtenues par une méthode de traçage radioactif de particules (RPT : Radioactive Particle Tracking), se faisant dans un lit dynamique (à partir de mesures non intrusives) (voir Figure 6.12).

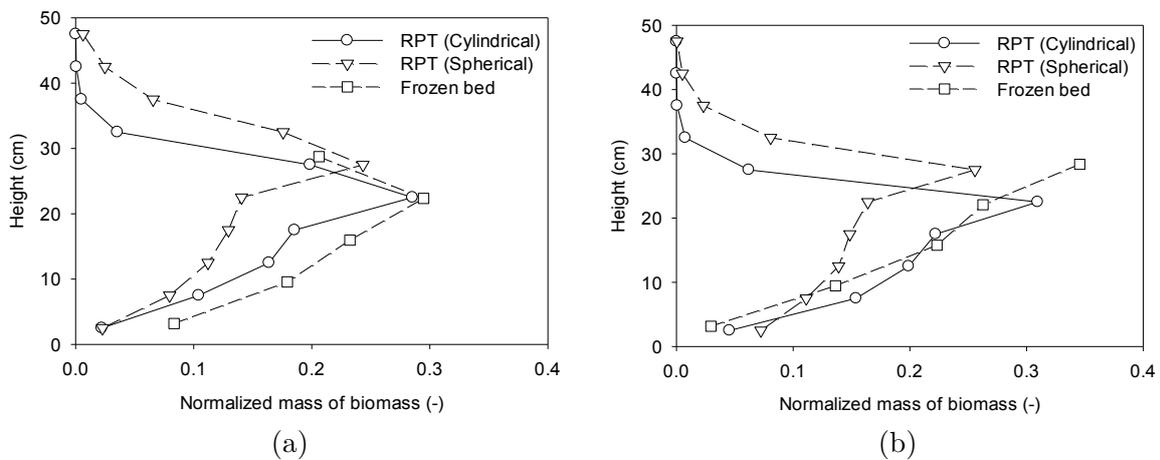


Figure 6.12 – Masse normalisée ( $m_{normalisée} = \frac{m_{bio,i}}{m_{bio,lit}}$ ) de la biomasse par rapport à la hauteur de lit obtenue mesurée via les techniques de RPT [123] et de lit fluidisé statique à  $u_g = 0,64$  m/s pour les particules cylindriques de biomasse et  $u_g = 0,72$  m/s pour les particules sphériques de biomasse. Les lits sont composés à (a) 8% du poids total (b) 16% du poids total.

La Figure 6.12 présente le profil de la masse normalisée de la biomasse le long du lit, obtenu à partir des techniques expérimentales en RPT et en lit figé. En se référant à la distribution in situ de la biomasse, suivant les résultats de RPT, l'erreur la plus importante survient dans les résultats de mesure d'expansion du lit pour la technique du "lit figé". Etant donné que la mesure de l'expansion du lit diminue en augmentant la charge de biomasse, le procédé du "lit figé" est plus fiable quand la charge de biomasse est supérieure dans le lit.

La Figure 6.12 montre également que la répartition axiale de la biomasse cylindrique et sphérique est comparable, en particulier lorsque la charge de la biomasse est faible. En augmentant la fraction de la biomasse dans le lit, les particules de biomasse cylindriques présentent une plus forte tendance à migrer vers les couches supérieures du lit dense.

Cela signifie que les particules cylindriques sont moins susceptibles d'accompagner les bulles en ascension dans le lit que celles sphériques.

Pour nos simulations, nous avons retenu le cas expérimental de Detournay et al. [89]. Le dispositif expérimental qu'il a mis en oeuvre est composé d'une colonne en altuglass de

19,2 cm de diamètre et de 2 m de haut. Des fentes sont présentes suivant la hauteur de la colonne à 8cm, 13cm, 18cm et 23 cm à partir du distributeur, permettant d'introduire des glissières métalliques afin de séparer le lit de particules en zones bien distinctes. Le point de fonctionnement retenu pour cette étude ne comporte pas d'entraînement de particules.

### Méthode de posttraitement des données expérimentales

Le posttraitement des mesures en lit figé, décrit dans l'article [89] a permis d'accéder aux profils de mélange, moyennés par tranche de lit, suivant la hauteur le long de la colonne.

La caractérisation expérimentale du mélange et de la ségrégation est effectuée à partir de grandeurs locales et instantanées, basées sur les mesures de masses dans chacune des tranches de lit, composées de biomasse et d'olivine, après avoir coupé instantanément le débit d'air entrant. Cette étude se quantifie par un indice de mélange sur une couche  $i$  ( $IDM_i$ ), défini comme suivant :

$$IDM_i = \frac{m_{bio, tranche\ i} / m_{tranche\ i}}{m_{bio, lit} / m_{lit}} \quad (6.7)$$

Le mélange est dit parfait dans la couche si la valeur pour l'IDM est de 1.

Les indices de mélange obtenus expérimentalement, mesurés suivant la hauteur du lit, pour différentes vitesses de fluidisation, ont été reportés dans la Figure 6.13.

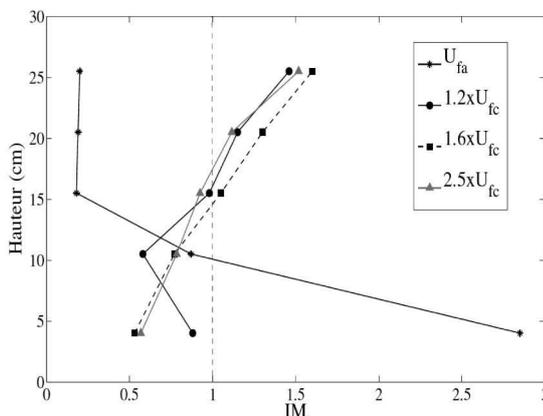


Figure 6.13 – Indice de mélange (IM ou IDM) obtenu le long de la hauteur du lit pour différentes vitesses de fluidisation,  $u_g$ , sachant que  $u_{fa} = 12$  cm/s et  $u_{fc} = 21,7$  cm/s [89].

Fotovot et al. [123] et Detournay [89] montrent que pour des vitesses de l'ordre de 3 fois la vitesse minimale de fluidisation du sable (théoriquement, suivant Wen and Yu [348],  $u_{mf} = 7$  cm/s), la biomasse est flottable et majoritairement présente dans la partie haute du lit (voir Figure 6.13). Nous pouvons également remarquer que pour des vitesses inférieures à  $u_{fc}$ , les particules de biomasse ont tendance à s'agglomérer au bas du lit, celles-ci sont complètement immergées dans la partie basse du "media".

#### 6.2.2 Maillages & Géométries numériques

La géométrie mise en place est celle d'une colonne à base carrée de 19,2 cm de côté, et 2,7 m en hauteur. Nous retrouvons la même problématique que dans la section précédente,

c'est-à-dire que la géométrie n'est pas exactement de la même dimension que celle du dispositif expérimental. Nous allons donc conserver la même masse surfacique de lit et la même vitesse débitante afin d'être dans les mêmes conditions opératoires obtenues expérimentalement.

Le maillage de référence comprend 20 cellules sur une arête ( $\Delta l = 9,6$  mm) et 281 cellules sur la hauteur ( $\Delta z = 9,6$  mm), soit 112 400 mailles au total (voir Figure 6.14).

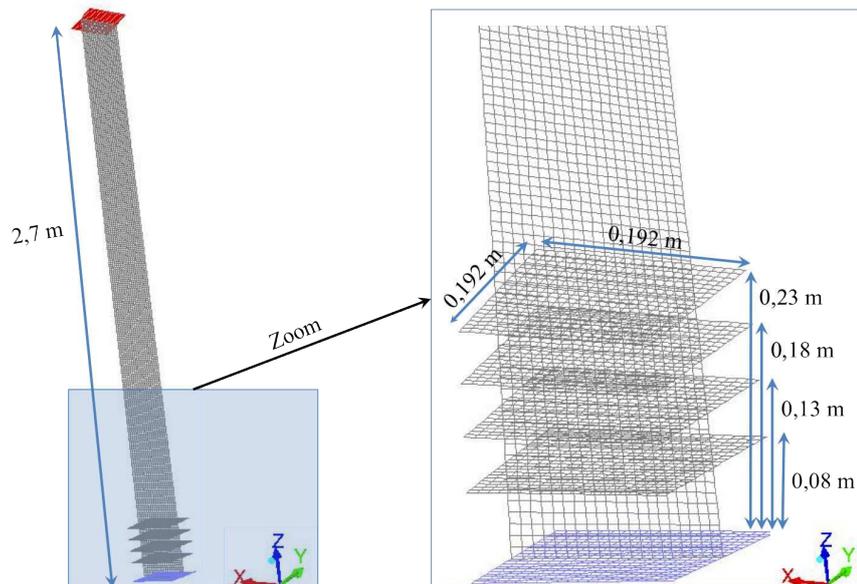


Figure 6.14 – Géométrie et maillage pour les simulations du lit fluidisé bi-solide.

### 6.2.3 Taille des paquets

Afin d'assurer la convergence des calculs numériques, et être en mesure de capturer les collisions interparticulaires pour en déduire les échanges de quantités de mouvement avec la phase gazeuse, nous avons été contraints de respecter une taille minimale de maillage liée à la taille des paquets : la cellule du maillage doit être 1,5 à 2 fois plus grande que la taille maximale des paquets.

Dans notre cas, nous utilisons 2000 particules/paquet pour l'olivine (sable), soit une taille  $d_{paquet,lit} = 3,34$  mm, et 1 particule/paquet pour la biomasse, avec une taille  $d_{paquet,bio} = 7$  mm. La taille de maille est donc seulement 1,37 fois plus grande que la taille du paquet. Cette valeur est légèrement inférieure au seuil idéal pour la biomasse. La difficulté de l'approche DEM est de pouvoir trouver le bon compromis entre le nombre de mailles discrétisant le domaine étudié, sachant que plus le maillage est fin, mieux est décrit l'écoulement en phase gazeuse, et la taille du paquet (soit le nombre de particules par paquet), sachant que plus il y a de paquets, plus le temps de calcul est grand.

### 6.2.4 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des phases retenues pour la simulation sont décrites dans le Tableau 6.2. Le gaz injecté est de l'air à une température de 298K et à pression atmosphérique.

Il est à noter que, du fait que la géométrie utilisée pour la modélisation est légèrement plus grande que celle expérimentale, les rapports de masses surfaciques étant conservés, la masse de lit simulée est plus importante. La méthode employée pour son calcul est celle expliquée dans la section 6.1.4.

Tableau 6.2 – Propriétés des phases solides et gazeuse dans des conditions de pression atmosphérique et une température de 298 K.

Propriétés	Gaz (Air)	Particules d'olivine		Particules de biomasse	
		Exp.	Num.	Exp.	Num.
Viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$1,7894.10^{-5}$	–	–	–	–
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1,225	3040	3040	1040	1040
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	–	265	265	7000	7000
Masse de solide (kg)	–	12	15,28	1,2	1,528

Les particules de sable et de biomasse sont supposées monodisperses et sphériques. Cette simplification a été élaborée à partir d'une estimation équivalente du diamètre de la particule, pour chacune des phases solides, basée sur la mesure de distribution de taille des particules comme suivant [89] :

- Pour les particules d'olivine, la mesure de distribution de taille a été faite par tamisage :  $d_{10} = 175 \mu\text{m}$ ,  $d_{50} = 250 \mu\text{m}$ ,  $d_{90} = 315 \mu\text{m}$ ,  $d_{3/2} = 265 \mu\text{m}$  ;
- Pour les particules de biomasse, dans les expériences, celles-ci sont cylindriques de 6 mm de diamètre moyen et 10 mm de longueur moyenne. Le principe, généralement utilisé pour la modélisation, est de considérer un diamètre équivalent à surface identique de celle mesurée expérimentalement pour les particules cylindriques :  $S_{\text{sphère}} = S_{\text{cylindre}} \longleftrightarrow 4\pi R_{\text{eq}}^2 = 2\pi R_{\text{part}}L_{\text{part}} + 2\pi R_{\text{part}}^2$ . Appliqué aux particules de biomasse, le diamètre équivalent obtenu est de 7mm.

### 6.2.5 Modèles de fermeture

#### Transfert fluide $\longrightarrow$ particules

La loi de traînée utilisée dans les calculs est celle de Wen and Yu [348] :

$$C_{d,WY} = \begin{cases} 0.44\alpha_g^{-1.7} & \text{si } Re_p \geq 1000 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0.15Re_p^{0.687}\right) \alpha_g^{-1.7} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (6.8)$$

#### Modèle de collision

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle, basé sur l'approche linéaire de ressort amorti, en négligeant les forces de friction et tangentielles, avec les paramètres optimaux déterminés dans le Chapitre 4 (étude paramétrique sur l'hydrodynamique d'un LFDPP) : une constante de raideur  $k = 900 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,85$ .

## **Modèle de turbulence**

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz.

### **6.2.6 Conditions aux limites**

La grille de fluidisation correspond à une entrée pour le gaz où une vitesse est imposée, et à un mur pour les particules. La sortie de la colonne de fluidisation est une sortie libre pour le gaz, et un mur pour les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules. Une vitesse est imposée de  $0,5425 \text{ m.s}^{-1}$ , qui est exactement la même vitesse débitante utilisée expérimentalement.

### **6.2.7 Conditions initiales**

Le mélange étudié a un rapport massique biomasse/olivine de 10 %. Le domaine est initialisé avec une masse d'olivine de 15,28 kg et un taux de présence des particules,  $\alpha_p$ , égal à 0,23 au repos, c'est-à-dire sur une hauteur de lit de 59,43 cm ; et une masse de biomasse de 1,528 kg, un taux de présence,  $\alpha_p$ , égal à 0,24 au repos, soit une hauteur de lit de 16,5 cm. La biomasse est initialement injectée au-dessus du "media". Ce qui représente 257 900 paquets pour l'olivine et 8 180 paquets pour la biomasse. L'air est initialisé à  $0,5 \text{ m.s}^{-1}$  dans tout le domaine. Il est à noter que les particules de biomasse sont suivies de manière lagrangienne (1particule/paquet).

### **6.2.8 Déroulement d'une simulation**

Les calculs sont lancés sur 4 processeurs. À titre d'exemple, 4s physiques de simulation nécessitent 6 jours (soit 144 h) par processeur. Afin d'être représentatif des conditions opératoires, nous avons étudié un cas de lit continuellement fluidisé.

Le calcul est divisé en deux étapes :

- la première étape correspond à l'étape de transition, permettant la déstabilisation du lit et l'établissement du régime hydrodynamique de 0 à 15 s ;
- la deuxième étape correspond au régime de fluidisation établi macroscopiquement stationnaire permettant d'obtenir des moyennes temporelles des champs de vitesse des particules de biomasse et de "media", pour une durée de 15 s à 19 s.

### **6.2.9 Résultats**

#### **6.2.9.1 Méthode de posttraitement des données issues des simulations**

Les moyennes temporelles pour les champs de vitesses issus de la simulation sont effectuées sur des plans horizontaux, traversant le lit de particules sur plusieurs hauteurs Z (8 cm, 13

cm, 18 cm et 23 cm). Pour en déduire un profil radial de la vitesse verticale sur la colonne à base carrée, les valeurs seront relevées au milieu des plans (par exemple en  $Y = R/2 = 0,096$  m, à une hauteur  $Z$  fixe, le champ de vitesse sera étudié le long de l'axe  $Ox$ ).

Pour l'indice de mélange, nous nous sommes intéressés aux profils instantanés en prenant la moyenne surfacique des taux de présence des particules de biomasse et de "media" sur un plan horizontal du lit. Sachant que lorsque le régime d'un lit fluidisé est établi, c'est-à-dire après avoir passé la phase de transition, la fraction volumique de particules ne varie guère dans le temps. Donc, pour le cas de fluidisation continue, prendre des valeurs instantanées peut être valable. Dans le cas de défluidisation, nous devons attendre que le lit sédimente pour récupérer les données en instantané, nécessaires à la détermination du mélange. L'indice de mélange se calcule de la façon suivante :

$$IDM_i = \frac{\alpha_{bio,i} \cdot \rho_{bio} \cdot Vol_i}{\alpha_{bio,i} \cdot \rho_{bio} \cdot Vol_i + \alpha_{oli,i} \cdot \rho_{oli} \cdot Vol_i} \cdot \frac{m_{bio,lit}}{m_{bio,lit} + m_{oli,lit}}, \quad (6.9)$$

avec  $\frac{m_{bio,lit}}{m_{bio,lit} + m_{oli,lit}} = \frac{1,528}{15,28 + 1,528}$

### 6.2.9.2 Comparaison des résultats expérimentaux et numériques

Dans la Figure 6.15 est présenté la mise en fluidisation du lit bi-solide, sous forme d'images du mélange et ségrégation des deux espèces de particules, sur une tranche de 1 cm de profondeur. Les particules de "media" sont colorées en rouge alors que celles de biomasse sont en bleues.

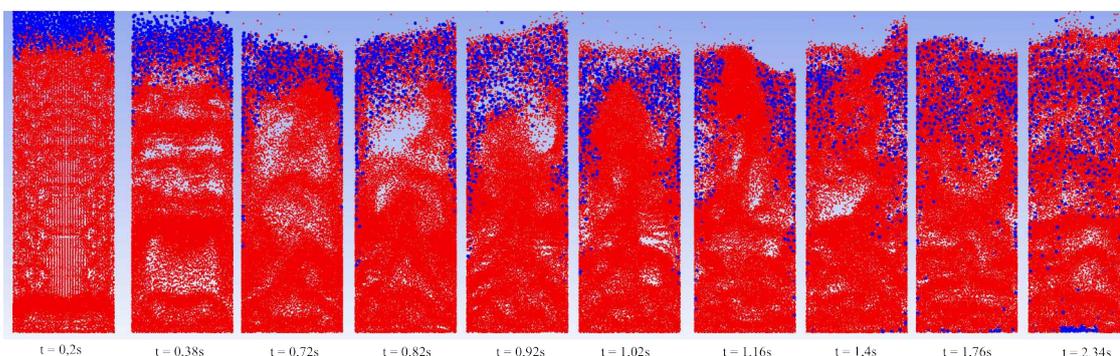


Figure 6.15 – Images instantanées de la mise en fluidisation et mélange des particules de biomasse dans le "media". Les particules de biomasse sont colorées en bleu, celles d'olivine sont en rouge. Le lit est initialement au repos, et est fluidisé à environ  $8 u_{mf}$  pour l'olivine.

Initialement, les particules de biomasse sont injectées en partie haute du lit. L'ascension des bulles de gaz, se faisant au centre de la colonne, mettent en mouvement les particules de d'olivine et cassent la couche de particules de biomasse en sédimentation. La biomasse pénètre dans le lit fluidisé de "media" au niveau des parois, et commence à se mélanger avec l'olivine par collisions. Progressivement, une majeure partie de la biomasse descend le long des parois pour s'accumuler au niveau du distributeur.

Le reste de la population de biomasse dans le lit passe par des étapes de mélange et démélange dues à l'ascension et à la coalescence des bulles au centre de la colonne.

La Figure 6.16 schématise et résume le comportement observé des particules de biomasse et de "media" sur les champs instantanés de la Figure 6.15.

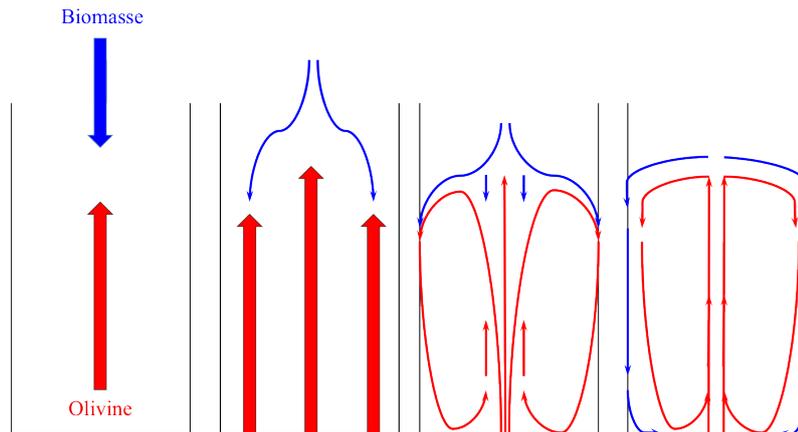


Figure 6.16 – Schématisation de la mise en fluidisation de la biomasse dans le lit de particules d'olivine.

La Figure 6.17 présente le mélange bi-solide après sa mise en fluidisation pour un temps physique compris entre 11 et 12 s.

Les particules de biomasse semblent pleinement mélangées dans le lit de "media" fluidisé avec cependant une couche de biomasse formée en pied de colonne. Une particule de biomasse, colorée en bleu clair, a été suivie au cours du temps et repérée par une flèche noire. Son ascension du bas de la colonne vers le haut du lit se fait dans le sillage des bulles présentes au centre de la colonne. Lorsque cette particule arrive dans la zone d'éclatement des bulles, elle est projetée contre la paroi de la colonne pour y sédimenter. La Figure 6.18 présente la coalescence et la croissance des bulles au centre de la colonne entraînant la montée de la biomasse dans leurs sillages et leur redescente en proche paroi. Ce mouvement continu génère la formation de deux boucles contra-rotatives du mouvement de la biomasse. Ces boucles contra-rotatives ont été largement observées et décrites dans la littérature. Cependant, vu la taille très importante des particules de biomasse, il semble peu probable que le mouvement de la biomasse soit directement lié à son couplage avec la phase gazeuse. Nous pouvons supposer que c'est le couplage direct entre les bulles et le "media", majoritairement présent dans le lit, qui engendre le mouvement de la biomasse par collisions interparticulaires. Au sein de ce schéma, nous retrouvons la formation du cône d'ascension des bulles décrit par Werther [349].

L'ensemble de ces observations sur la dynamique macroscopique des particules de biomasse montre que la simulation numérique 3D à partir d'une approche DEM est capable de représenter globalement le mouvement de particules et de collisions entre espèces, ainsi que le couplage avec la phase continue.

Les trois graphes de la Figure 6.19 montrent des profils radiaux moyennés en temps, pris à différentes hauteurs dans le lit de la composante verticale de la vitesse de la phase continue et des deux phases discrètes. La vitesse verticale moyenne du gaz est maximum au centre de la colonne et nulle en paroi et ce maximum de vitesse augmente légèrement avec la hauteur. Les vitesses d'ascension des bulles est égale 1,5 à 2 fois la vitesse superficielle du gaz sont observables. L'olivine, quant à elle, a une vitesse positive au centre, due à l'ascension des bulles, et négative en parois. Les profils présentés sont légèrement dissymétriques ; ce qui indique que la durée de moyennage en temps est probablement insuffisante. Les particules de biomasse ont une vitesse positive mais faible au centre de la colonne, et négative en parois.

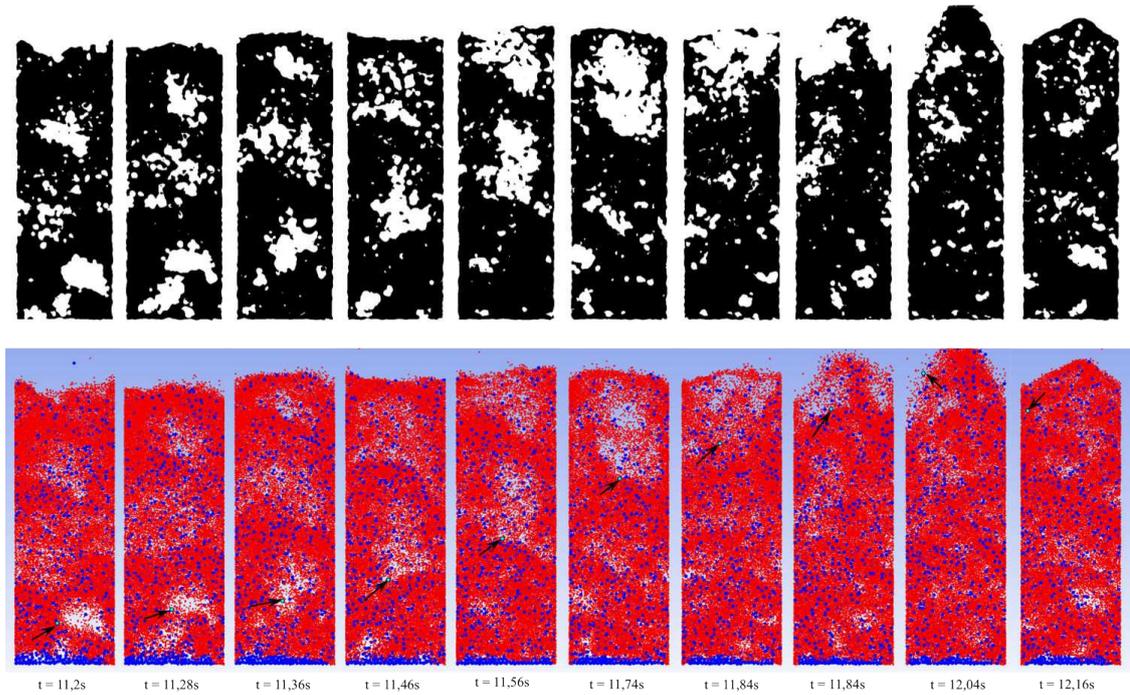


Figure 6.17 – Images en instantané de la fluidisation et mélange des particules de biomasse dans le "media". En haut, les images sont seuillées afin de percevoir l'évolution de la montée des bulles au travers du lit. En bas est représenté le suivi d'une particule de biomasse, colorée en bleu clair et pointée d'une flèche noire, afin d'observer son ascension, due aux collisions avec les particules fines, dans le sillage d'une bulle au travers du lit. Les particules de biomasse sont colorées en bleue, les particules d'olivine sont en rouge.

Les vitesses très faibles de la biomasse, de l'ordre de quelques centimètres par seconde, sont le résultat d'un glissement ( $u_{olivine} - u_{biomasse}$ ) relativement important entre les phases particulières, de l'ordre de 10 cm/s sur l'ensemble du lit.

Ce glissement important entre les vitesses verticales des espèces particulières peut être attribué à un fort déséquilibre au niveau de l'agitation des particules des deux espèces. En effet, si la biomasse était correctement entraînée par les particules inertes, la vitesse de glissement entre les phases solides serait très faible, voire nulle.

Les Figures 6.20 présentent les profils radiaux de la variance des moyennes temporelles de la vitesse verticale des particules de biomasse et d'olivine, prises à différentes hauteurs du lit. La variance se calcule de la manière suivante :

$$Variance = \frac{\sum_{i=1}^n (u_i - u_{moy})^2}{n} \quad (6.10)$$

La variance est représentative des fluctuations des vitesses verticales de particules autour de la valeur moyennée de cette vitesse dans le temps. Plus la variance est importante, plus les extrema des fluctuations instantanées des vitesses verticales des particules sont importantes. Ceci traduit l'agitation locale des particules de biomasse, ce qui caractérise leur dispersion axiale à l'origine de leur mélange ou de leur ségrégation macroscopique et mésoscopique du lit.

Globalement, ces variances de vitesse augmentent avec la hauteur du lit pour les deux phases.

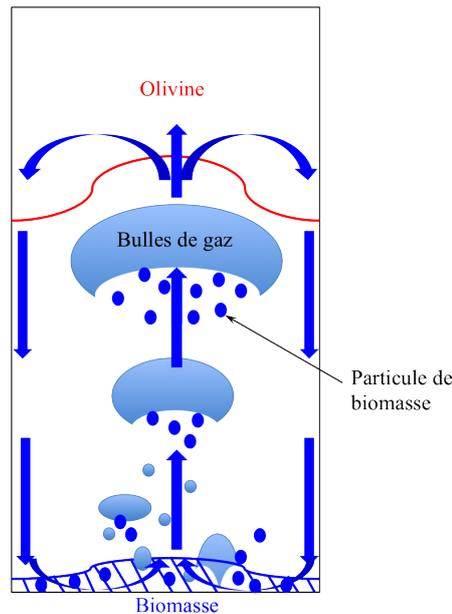


Figure 6.18 – Schématisation de la fluidisation des particules de biomasse dans un "media" constitué de particules de classe B (olivine). Création de bulles en bas du lit, coalescence et augmentation de la vitesse des bulles au travers du lit, entraînant dans leurs sillages les particules de "media", qui permettent de faire monter la biomasse par collisions interparticulaires. Redescente des particules des deux espèces en parois lors de l'éclatement des bulles en haut du lit.

Toutefois, il est à noter que la variance de la vitesse de la biomasse est très faible, bien plus faible que celle de l'olivine. De plus, ces valeurs de l'ordre de  $4.10^{-4} \text{ m}^2.\text{s}^{-2}$  sont nettement plus faibles (environ un centième) que celles mesurées expérimentalement par Fotovat et al. [123]).

Cette faible variance de la vitesse axiale peut être à l'origine de la mauvaise dispersion de la biomasse obtenue sur la Figure 6.21.

La Figure 6.21 montre l'indice de mélange mesuré sur la hauteur du lit par le Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse [123] à l'aide de la méthode de lit figé sectionné comparé aux résultats de simulations numériques. Comme décrit précédemment, les mesures expérimentales prédisent une biomasse majoritairement en flottation dans la partie haute du lit. Cependant, les résultats numériques ne semblent pas prédire ce comportement. En effet, l'indice de mélange numérique est supérieur à 1 dans les premiers centimètres de la colonne, au pied du lit, et diminue progressivement le long de la colonne pour atteindre une valeur de 0,64 à son sommet.

Finalement, suivant les paramètres numériques choisis, nous pouvons conclure que les simulations de lit bi-disperse ne prédisent pas correctement la flottation de la biomasse dans le lit fluidisé bien que le comportement global du lit semble cohérent notamment les vitesses et le mouvement des particules. Le couplage entre les espèces particulières est pris en compte via les collisions interparticulaires, néanmoins la biomasse se retrouve en majeure partie au fond du lit fluidisé.

## 6.2. Cas bi-solide

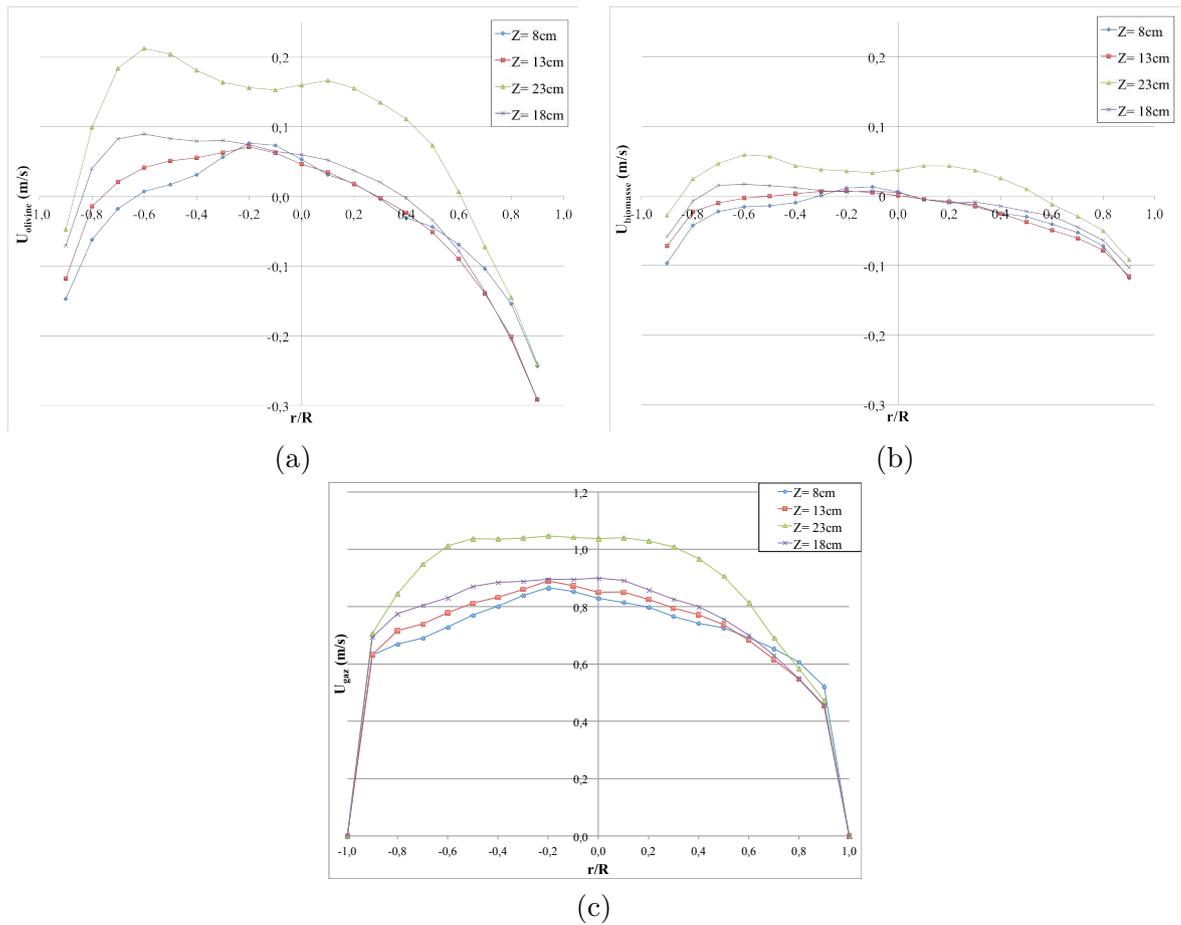


Figure 6.19 – (a) : Profils de vitesse verticale des particules d'olivine, moyennés sur 4s physique, obtenus via la simulation, à différentes hauteurs du lit ; (b) : Profils de vitesse verticale des particules de biomasse, obtenus via la simulation, à différentes hauteurs du lit ; (c) : Profils de vitesse verticale du gaz, moyennés sur 4s physique, obtenus via la simulation, à différentes hauteurs du lit.

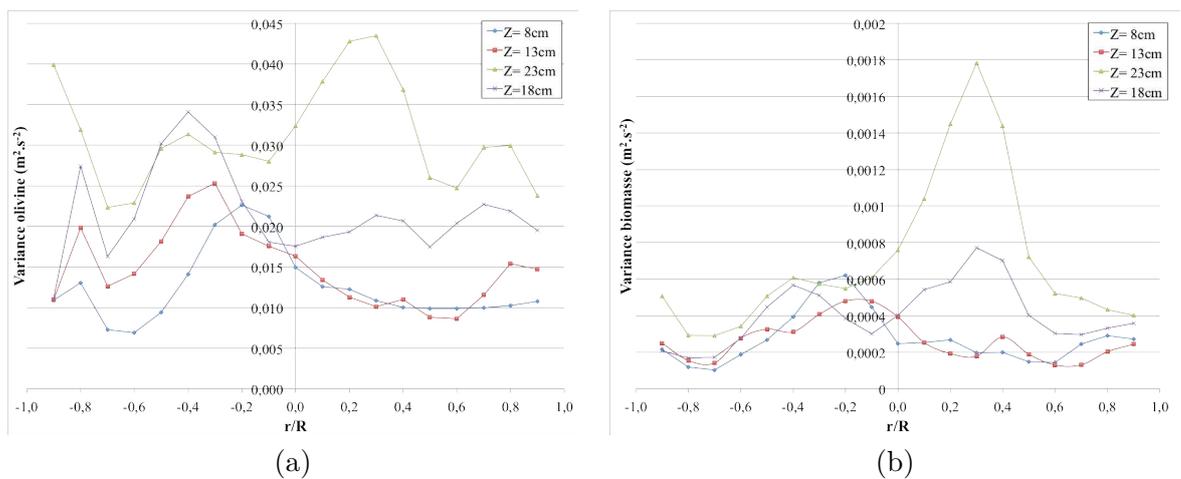


Figure 6.20 – (a) : Profils de variance, moyennés sur 4s physique, de la moyenne de la vitesse verticale des particules d'olivine obtenus via la simulation, à différentes hauteurs du lit (b) : Profils de variance, moyennés sur 4s physique, de la moyenne de la vitesse verticale des particules de biomasse, à différentes hauteurs du lit.

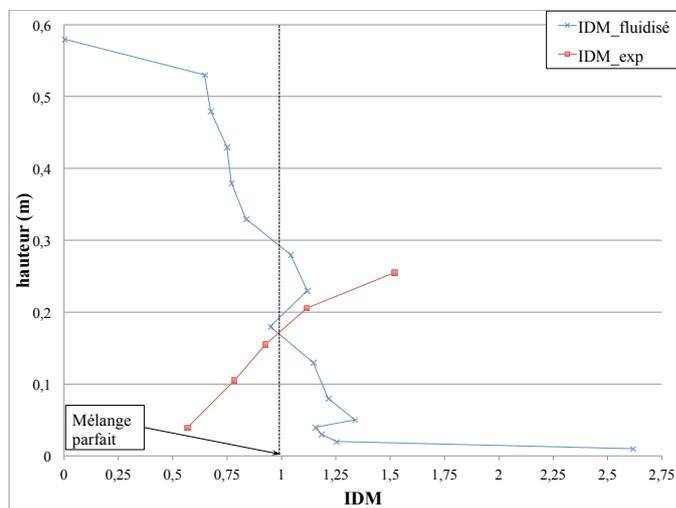


Figure 6.21 – Profils instantanés obtenus par simulation à 19,6s de temps physique, et expérimental, de l'indice de mélange (IDM) sur la hauteur du lit. Le mélange est dit parfait lorsque l'IDM est égal à 1.

Plusieurs paramètres peuvent être à l'origine de ces différences de comportement entre les mesures expérimentales de ségrégation et les résultats des simulations numériques :

- Le maillage, comme nous l'avons vu dans la section précédente, pour le cas du lit monodisperse, joue un rôle essentiel. Le nombre de cellules sur le diamètre de la colonne a un fort effet sur les profils de vitesse verticaux des différentes phases. En effet, pour le cas de la simulation 3D avec un maillage fin (35 cellules sur une arête), les valeurs obtenues au centre de la colonne étaient en accord avec les données expérimentales. Tandis que, pour le cas du maillage de référence (seulement 20 cellules par arête), les valeurs de vitesses verticales étaient plus éloignées, impliquant des survitesses au centre de la colonne par rapport aux données expérimentales. Le cas bi-disperse, étudié ici, est basé sur le maillage de référence, comprenant également une vingtaine de mailles sur une arête. Nous pourrions donc penser que ce manque de finesse du maillage est à l'origine du comportement immergeable des particules de biomasse. Cependant, l'étude monodisperse a montré que le raffinement du maillage diminuait les vitesses verticales du gaz au centre de la colonne, c'est à dire la vitesse d'ascension des bulles. Nous pouvons donc conclure que le manque de finesse de notre maillage n'est pas à l'origine du caractère non flottable de la biomasse. En effet, un maillage plus fin aurait probablement donné des vitesses de bulles au centre de la colonne plus faibles, par conséquent une vitesse d'ascension du "media" dans le centre de la colonne plus faible, ce qui engendrerait une moins bonne dispersion axiale de la biomasse par collision interparticulaires. Nous pourrions donc supposer que la vitesse de gaz serait surévaluée et favoriserait donc, dans notre cas, le brassage interparticulaire et donc la mise en flottation des particules de biomasse. Le maillage ne peut donc pas être une source d'erreur pour la simulation d'un lit fluidisé bi-disperse.
- Une autre hypothèse pourrait être d'incriminer le nombre de particules par paquet. Dans l'étude du lit monodisperse, les écarts de nombre de particules par paquet n'étaient pas trop importants, passant de 12 particules par paquet, pour le maillage fin, à 60 particules par paquet pour le maillage de référence. La taille du paquet est intrinsèquement liée au nombre de particules par paquet (plus il y a de particules, plus le paquet est grand). Pour que le système converge, la taille du maillage doit impérativement être plus grande que la taille maximale des paquets, limitant ainsi le nombre de particules par paquet. Pour le lit bi-solide, le "media" est simulé avec 2000 particules de "media" par paquet. Sachant que la biomasse est fluidisée via les collisions interparticulaires avec les particules de "media", il est fort probable que le nombre important de particules d'olivine à l'intérieur des paquets sous-estime le nombre de collisions interparticulaires réel. De plus, Fotovat et al. [123] montre à partir des vitesses de glissement entre les particules de "media" et de biomasse, que le "media" monte majoritairement au centre, tandis que la biomasse retombe plus vite en parois (effet de sédimentation). Comme dans notre étude, les particules de biomasse ne sont pas assez entraînées par le "media" (dus au nombre restreint de collisions), celles-ci retombent donc plus facilement en parois.

## Conclusion

Ce chapitre a permis d'évaluer la prise en compte des mouvements des phases solides par la simulation numérique avec l'approche DEM, ainsi que l'importance des paramètres numériques à respecter pour prédire correctement le mouvement des particules. La première partie de ce chapitre a porté sur la simulation numérique d'un lit constitué d'une seule espèce de particules de classe B. Les résultats numériques ont été comparés aux résultats expérimentaux [116]. Cette comparaison a montré que pour un maillage suffisamment fin (35 cellules par côté de la géométrie), le code DEM reproduisait relativement bien le mouvement des particules avec notamment des vitesses verticales en bon accord avec celles mesurées expérimentalement.

La deuxième partie de ce chapitre décrit la simulation d'un lit bi-solide composé de particules d'olivine et de particules de biomasse de tailles plus conséquentes. Ce cas est similaire au cas rencontré dans un lit fluidisé de gazéification mais avec des particules de biomasse inertes. Expérimentalement [123] [89], pour des vitesses de gaz supérieures à 2,5 fois la vitesse minimale de fluidisation du sable, la biomasse est dispersée dans le lit avec un comportement "flottable", majoritairement présente à la surface du lit.

Les résultats numériques prédisent correctement le mouvement du "media" inerte et de la biomasse, avec, au centre de la colonne, une ascension du sable dans le sillage des bulles et de la biomasse par collisions entre espèces solides, ainsi qu'une redescende de la biomasse en proche paroi par sédimentation. Toutefois, bien que le comportement global du lit soit bien décrit, la sous-estimation des collisions entre les espèces solides génère un comportement immergeable de la biomasse avec une sous-estimation de sa dispersion axiale. Cet effet est probablement dû à un nombre de particules par paquet imposé par paquet trop important dans la simulation numérique. Le choix crucial du nombre de particules imposé par paquet est très délicat car il est contraint par la taille des particules et celle du maillage.

Ceci constitue un problème important dans l'utilisation de la méthode DEM car ce nombre de particules par paquet est contraint par la taille du lit à simuler, des particules mais aussi par la taille du maillage. Cette dernière est nécessairement limitée pour capturer correctement l'hydrodynamique du gaz. De plus, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de critère objectif permettant de fixer a priori le nombre de particules par paquet de manière convenable.

## Nomenclature

### Indices :

*p, part* : particle  
*f* : fluidisation  
*WY* : Wen and Yu  
*g* : gaz  
*bio* : biomasse  
*mf* : minimum de fluidisation  
*eq* : équivalent  
*oli* : olivine  
*moy* : moyenne

### Symboles grecs :

$\alpha$  : taux de présence, fraction volumique [ - ]  
 $\rho$  : masse volumique [ kg.m<sup>-3</sup> ]

### Symboles romans :

<i>r</i> : rayon	[ m ou mm ]
<i>R</i> : rayon de la colonne	[ m ou mm ]
<i>L</i> : longueur	[ m ou mm ]
<i>X, Y, Z</i> : variables de l'espace	[ m ou mm ]
<i>u</i> : vitesse	[ m.s <sup>-1</sup> ]
<i>t</i> : temps	[ s ]
<i>t<sub>0</sub></i> : temps initial	[ s ]
<i>P</i> : pression	[ Pa ou Bar ]
<i>l</i> : longueur	[ m ou mm ]
<i>d</i> : diamètre	[ m ou mm ]
<i>n</i> : nombre de particules par paquet	[ - ]
<i>C<sub>d</sub></i> : coefficient de traînée	[ - ]
<i>Re</i> : nombre de Reynolds	[ - ]
<i>k</i> : constante de raideur	[ N.m <sup>-1</sup> ]
<i>e</i> : coefficient de restitution	[ - ]
<i>g</i> : accélération de la pesanteur	[ m · s <sup>-2</sup> ]
<i>T</i> : température	[ K ]
<i>IDM</i> : indice de mélange	[ - ]
<i>m</i> : masse	[ kg ]
<i>Vol</i> : volume	[ m <sup>3</sup> ]

## Chapitre 7

# Simulations numériques d'un lit fluidisé dense réactif : couplage hydrodynamique, transferts de chaleur et réactions chimiques



*Ce chapitre présente la simulation numérique 3D à partir du code de DEM de la pyrolyse en lit fluidisé dense. Le réacteur simulé mesure 10 cm de côté, 2 m de hauteur et contient 4 kg de sable. Les particules de biomasse sont injectées une par une chaque seconde. Cette injection de particule de combustible traitée individuellement permet d'évaluer l'influence de la réaction de pyrolyse sur l'hydrodynamique du lit fluidisé ; mais également, de suivre l'évolution du diamètre et de la masse volumique des particules de biomasse au cours du temps. Les résultats obtenus semblent très cohérents physiquement, dont les aspects de production de matière issue de la dévolatilisation crée des bulles et destructure le lit, à la base en régime bullaire, en un régime "piston". Cette étude permet de mettre en évidence les différentes possibilités de simulation numérique envisageables via le code de DEM qui s'est révélé tout à fait apte à simuler un cas couplé hydrodynamique, transferts thermiques et de réactions chimiques. Les différents types de transfert ont été validés au préalable au travers de cas séparés traitant tout d'abord le couplage de transferts thermiques et hydrodynamique sur une tranche de lit quasi-statique, puis, à partir d'un test de simulation de la pyrolyse à l'échelle d'une particule isolée, dans les mêmes conditions opératoires expérimentales décrites dans le chapitre 5.*

---

## Sommaire

---

<b>Résumé . . . . .</b>	<b>235</b>
<b>Introduction . . . . .</b>	<b>237</b>
<b>7.1 Validation des transferts thermiques à l'échelle d'un lit de particules . . . . .</b>	<b>238</b>
7.1.1 Description du modèle analytique . . . . .	238
7.1.2 Maillages & Géométries numériques . . . . .	240
7.1.3 Taille des paquets . . . . .	241
7.1.4 Propriétés physiques . . . . .	241
7.1.5 Modèles de fermeture . . . . .	241
7.1.6 Conditions initiales . . . . .	242
7.1.7 Conditions aux limites . . . . .	242
7.1.8 Déroulement d'une simulation . . . . .	242
7.1.9 Résultats . . . . .	243
7.1.10 Conclusion . . . . .	247
<b>7.2 Validation du modèle de pyrolyse à l'échelle d'une particule . . . . .</b>	<b>248</b>
7.2.1 Maillages & Géométries numériques . . . . .	248
7.2.2 Taille des paquets . . . . .	249
7.2.3 Propriétés physiques . . . . .	249
7.2.4 Modèles de réactions chimiques . . . . .	251
7.2.5 Modèles de fermeture . . . . .	252
7.2.6 Conditions initiales . . . . .	252
7.2.7 Conditions aux limites . . . . .	252
7.2.8 Déroulement d'une simulation . . . . .	253
7.2.9 Résultats . . . . .	253
7.2.10 Conclusion . . . . .	258
<b>7.3 Simulation de la pyrolyse en lit fluidisé dense . . . . .</b>	<b>259</b>
7.3.1 Géométrie & Maillage . . . . .	259
7.3.2 Taille des paquets . . . . .	259
7.3.3 Propriétés physiques . . . . .	260
7.3.4 Modèles de réactions chimiques . . . . .	260
7.3.5 Modèles de fermeture . . . . .	260
7.3.6 Conditions initiales . . . . .	261
7.3.7 Conditions aux limites . . . . .	261
7.3.8 Déroulement d'une simulation . . . . .	261
7.3.9 Résultats . . . . .	262
7.3.10 Conclusion . . . . .	270
<b>Conclusion . . . . .</b>	<b>271</b>
<b>Nomenclature . . . . .</b>	<b>272</b>

---

## **Introduction**

Ce chapitre a pour objectif de simuler un lit fluidisé bi-solide réactif composé d'un "media" fluidisé chaud, du sable, et de la biomasse dont le gaz de fluidisation est du diazote à haute température. La biomasse va subir immédiatement une conversion thermochimique appelée pyrolyse. Au cours de cette étape de dévolatilisation, la biomasse va perdre 80 % de sa masse créant un fort dégagement gazeux.

Afin de mettre en place le couplage des transferts de quantité de mouvement, thermiques et de masses au sein d'un lit fluidisé polydisperse, une approche "pas à pas" a été menée. Les équations de bilans régissant les transferts thermiques et massiques sont présentés dans l'Annexe C.1. L'idée est de valider les différents types de transferts pour des cas tests étudiés séparément, dans un premier temps, puis, de les coupler dans une simulation finale, dans un second temps.

Dans ce dernier chapitre, nous évaluons donc le couplage transferts thermiques et hydrodynamique dans une première étape. Pour cela, un premier cas de validation à partir de l'étude d'un lit fluidisé quasi-statique anisotherme est présenté. Les résultats de simulation seront comparés à un modèle analytique 1D, permettant d'évaluer les transferts thermiques entre les phases gazeuse et granulaire.

Puis, afin de vérifier la cohérence du modèle de réaction chimique implanté dans le code de DEM, un deuxième cas de validation a été mis en place à partir des données de pyrolyse rapide déterminées expérimentalement dans le chapitre 5 à l'échelle d'une particule isolée. Nous comparerons les résultats de simulation, notamment la masse volumique, la température et le volume de la particule, à ceux issus de l'expérience de pyrolyse rapide. Le bilan de matière sera évalué à partir de la définition (coefficient stoechiométrique) de la réaction chimique utilisée.

Enfin, le lit fluidisé réactif est simulé dans son ensemble avec le couplage des différents modes de transferts. Les résultats de la simulation de la pyrolyse rapide étant concluants, nous avons utilisé la même loi de cinétique chimique et de masse volumique pour ce cas. Cette simulation à l'échelle locale a pour objectifs d'évaluer les zones réactives dans le lit, ainsi que l'effet de la dévolatilisation sur l'hydrodynamique du lit.

## 7.1 Validation des transferts thermiques à l'échelle d'un lit de particules

Nous présentons un cas test permettant de valider les transferts thermiques gaz-particule dans le cas d'un lit quasi-statique, proche de la limite de fluidisation. Dans l'Annexe D.1, nous avons présenté les résultats relatifs aux transferts thermiques en DEM à l'échelle d'un paquet isolé avec une ou plusieurs particules/paquet. Ceci nous a alors permis de vérifier les hypothèses de paquets thermiquement homogènes, basés sur un bilan de puissances entre phases.

Dans cette section, le lit (quasi-2D) est initialement froid et un gaz chaud, à faible vitesse vient le réchauffer progressivement. Nous allons étudier l'évolution de la température sur plusieurs couches du lit au cours du temps. Les résultats obtenus sont ensuite comparés à un modèle analytique 1D de lit quasi-statique, au seuil de fluidisation.

### 7.1.1 Description du modèle analytique

De manière générale, la description des transferts thermiques au sein d'un écoulement de gaz au travers d'un lit de particules peut être décrite en dissociant les phases (voir la Figure 7.1).

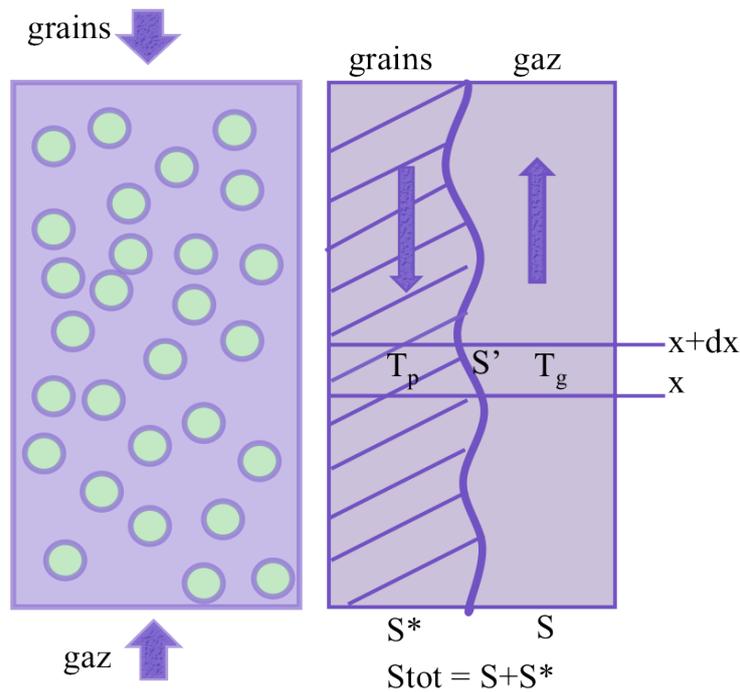


Figure 7.1 – Schématisation du modèle analytique 1D en lit fixe.

Sur une tranche du lit d'épaisseur  $dx$ , les bilans énergétiques s'écrivent de la manière suivante :

- pour le gaz :

$$\begin{aligned} -\lambda_g \left( \left( \frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_x - \left( \frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_{x+dx} \right) S - h(T_g - T_p)S' + u_g \rho_g C p_g S (T_g(x) - T_g(x + dx)) \\ = \rho_g C p_g S dx \frac{\partial T}{\partial t} \end{aligned} \quad (7.1)$$

Avec  $-\lambda_g \left( \left( \frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_x - \left( \frac{\partial T_g}{\partial x} \right)_{x+dx} \right) S$  qui correspond au terme de transfert par conduction en phase gazeuse,  $h(T_g - T_p)S'$  correspond aux échanges thermiques entre les phases gazeuse et solide,  $u_g \rho_g C p_g S (T_g(x) - T_g(x + dx))$  correspond à la chaleur transportée par le gaz, et  $\rho_g C p_g S dx \frac{\partial T}{\partial t}$  correspond à la chaleur stockée dans la tranche de gaz.

- pour les particules :

$$\begin{aligned} -\lambda_p \left( \left( \frac{\partial T_p}{\partial x} \right)_x - \left( \frac{\partial T_p}{\partial x} \right)_{x+dx} \right) S^* + h(T_g - T_p)S' - u_p \rho_p C p_p S^* (T_p(x) - T_p(x + dx)) \\ = \rho_p C p_p S^* dx \frac{\partial T_p}{\partial t} \end{aligned} \quad (7.2)$$

Avec  $-\lambda_p \left( \left( \frac{\partial T_p}{\partial x} \right)_x - \left( \frac{\partial T_p}{\partial x} \right)_{x+dx} \right) S^*$  qui correspond au terme de transfert par conduction en phase solide,  $h(T_g - T_p)S'$  correspond aux échanges thermiques entre les phases gazeuse et solide,  $u_p \rho_p C p_p S^* (T_p(x) - T_p(x + dx))$  correspond à la chaleur transportée par les particules, et  $\rho_p C p_p S^* dx \frac{\partial T}{\partial t}$  correspond à la chaleur stockée dans la tranche de particules.

où  $T_k$ ,  $\lambda_k$ ,  $\rho_k$ ,  $C_{p,k}$  et  $u_k$  sont respectivement la température, la conductivité thermique, la masse volumique, la capacité thermique massique et la vitesse de la phase  $k$ ,  $h$  est le coefficient de transfert thermique,  $S'$  la surface de l'interface,  $S^*$  la surface du grain et  $S$  la surface du gaz.  $k = g$  pour la phase gaz et  $k = p$  pour le phase particulaire.

Les hypothèses suivantes sont prises en compte, adaptées à notre cas étudié :

- le lit est fixe : les particules sont immobiles ( $u_p=0 \text{ m.s}^{-1}$ );
- la conduction de la chaleur au sein du lit est négligée devant les termes de convection;
- les couches de particules sont considérées comme des milieux homogènes.

Ces hypothèses permettent ainsi de simplifier les bilans énergétiques, qui peuvent donc s'écrire comme :

$$\begin{aligned} A(T_g - T_p) + B \frac{\partial T_g}{\partial x} &= C \frac{\partial T_g}{\partial t} \\ D(T_g - T_p) &= E \frac{\partial T_p}{\partial t} \\ K &= \frac{AB}{C(A + B)} \end{aligned} \quad (7.3)$$

Avec  $A = \rho_g \dot{m}_g C p_g$ ;  $B = hS'$ ; et  $C = m_p C p_p$ .

Ce système a pour solution :

$$\begin{aligned} T_{p,i}(t + \Delta t) &= T_{g,i-1}(t) + (T_{p,i}(t) - T_{g,i-1}(t))e^{-K\Delta t} \\ T_{g,i}(t + \Delta t) &= \frac{BT_{p,i}(t) + AT_{g,i-1}(t)}{A + B} \end{aligned} \quad (7.4)$$

La résolution du bilan énergétique 1D, suivant l'axe Oz, se fait couche par couche. L'indice  $i$  est la valeur de la variable au centre de la couche,  $i - 1$  et  $i + 1$  sont les valeurs associées aux frontières inférieures et supérieures de cette couche.

La méthode de résolution est schématisé dans la Figure 7.2.

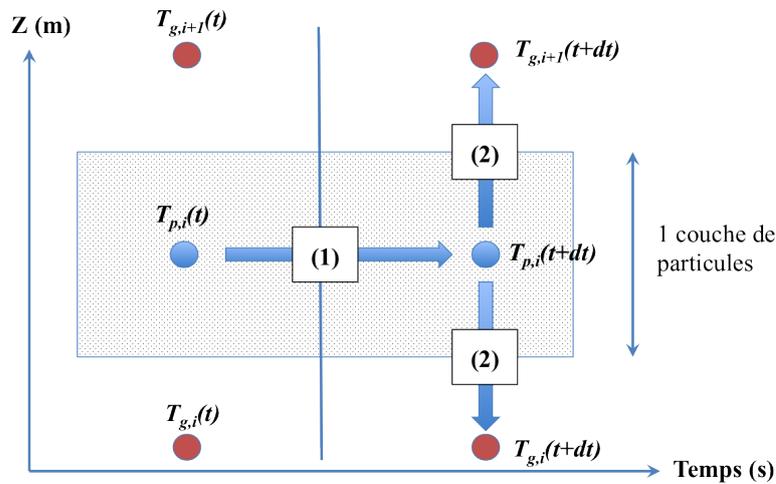


Figure 7.2 – Schématisation de la méthode de résolution des équations de transferts de chaleur. L'indice  $i$  correspond aux coordonnées physiques de l'espace, les indices g et p correspondent respectivement à la phase gazeuse et particulaire. (1) : première étape de résolution qui permet de déduire la température des particules dans une couche au pas de temps suivant ; (2) : seconde étape de résolution qui permet de déduire, à partir de la température de la particule, la température du gaz dans les zones limitrophes à la couche de particule, au pas de temps suivant.

### 7.1.2 Maillages & Géométries numériques

Il s'agit d'un lit rectangulaire quasi-2D, sur une base de 9,6 cm de long et 8 mm de profondeur, sur une hauteur de 60 cm. Afin d'avoir un maillage structuré, les cellules sont sous forme d'hexaèdres non uniformes sur toute la géométrie. Nous avons sur les premiers 20 cm des mailles avec les dimensions suivantes :  $\Delta y = 4$  mm,  $\Delta x = 8$  mm,  $\Delta z = 5$  mm (voir Figure 7.3). Puis, sur le reste de la hauteur, les cellules du maillage ont la configuration suivante :  $\Delta y = 4$  mm,  $\Delta x = 8$  mm,  $\Delta z = 8$  mm. Le maillage a été davantage raffiné au bas de la géométrie, entre 0 et 20 cm, partie contenant tout le lit de particules, pour s'assurer de résoudre correctement la phase fluide.

Le maillage est donc constitué de 12 cellules sur l'arête suivant x et 2 cellules sur la profondeur, puis, entre 0 et 20 cm, nous avons 40 cellules, et entre 20 et 60 cm, la hauteur est divisée en 50 cellules, soit 2160 mailles.

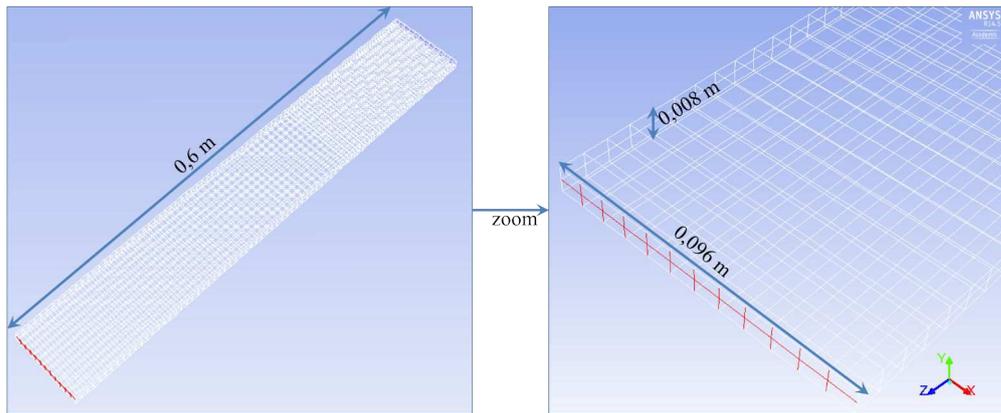


Figure 7.3 – Maillage et géométrie utilisés pour la simulation d'un lit quasi-2D de particules froides avec une entrée d'air chaud.

### 7.1.3 Taille des paquets

Nous avons effectué le calcul avec 1 particule par paquet uniquement, avec une taille de particule de 3 mm ( $d_{paquet} = d_{particule}$ ).

### 7.1.4 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des phases retenues pour la simulation sont décrites dans le Tableau 7.1. Les particules sont sphériques et monodisperses.

Tableau 7.1 – Propriétés des phases solides et gazeuse dans des conditions de pression atmosphérique et une température de 298 K.

Propriétés	Gaz (Air)	Particules
Viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$1,7894.10^{-5}$	–
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1,225	1550
Diamètre (mm)	–	10,9
$C_p$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1006,43	1680
$\lambda$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,0242	–
Masse de solide (kg)	–	$8,74.10^{-2}$

### 7.1.5 Modèles de fermeture

#### Transfert fluide $\rightarrow$ particules

La loi de trainée utilisée dans les calculs est celle de Gidaspow (1991) [139], qui est une combinaison des lois de trainée de Wen & Yu et Ergun :

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{si } \alpha_g > 0,8 \text{ (Wen \& Yu [348]) : } F_d = \frac{3}{4} C_{d,WY} \frac{(1-\alpha_g)\alpha_g\rho_g(u_p-u_g)}{d_p} \alpha_g^{-2,65} \text{ et} \\ C_{d,WY} = \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0,15Re_p^{0,687}\right) \alpha_g^{-1,7} \\ \text{si } \alpha_g \leq 0,8 \text{ (Ergun [113]) : } Fd = 150 \frac{(1-\alpha_g)^2 \mu_g}{\alpha_g d_p^2} + 1,75 \frac{\rho_g}{d_p} * [1 - \alpha_g(u_p - u_g)] \end{array} \right. \quad (7.5)$$

### Modèle de collision

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle, basé sur l'approche linéaire de ressort amorti, en négligeant les forces de friction et tangentielles, avec les paramètres établis par rapport à ceux de la littérature (voir Chapitre 4) : une constante de raideur  $k = 1000 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,9$ .

Dans ces simulations, les forces gravitationnelles sont prises en compte et permettent au lit de rester au bas de la colonne 2D.

### Modèle de turbulence

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz.

### Modèle de transferts thermiques

Les transferts thermiques sont purement convectifs. Le coefficient de transfert thermique est déterminé par la corrélation de Ranz Marshall. Les transferts thermiques particules-particules par conduction sont négligés.

#### 7.1.6 Conditions initiales

Le domaine est initialisé avec de l'air immobile à 300 K et un lit de particules sur une hauteur de 11,7 cm (constitué de 3 989 paquets au total), soit un taux de présence de 0,62 et une température initiale de 300 K.

#### 7.1.7 Conditions aux limites

La grille de fluidisation correspond à une entrée pour le gaz où une vitesse est imposée de  $1 \text{ m.s}^{-1}$ , et à un mur pour les particules. La vitesse minimale de fluidisation, estimée selon la corrélation de Wen & Yu est de  $1,08 \text{ m.s}^{-1}$  et suivant celle de Thomglimp  $1,11 \text{ m.s}^{-1}$ . Le cas de référence testé est donc à la limite de la mise en fluidisation du lit. Les murs sont adiabatiques.

La sortie de la colonne de fluidisation est une sortie libre pour le gaz, et un mur pour les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules.

#### 7.1.8 Déroulement d'une simulation

Tout au long des simulations, les températures des particules seront suivies dans le temps sur chaque couche du lit. Chaque couche mesure 1 cm de haut (voir Figure 7.4). La simulation a une durée de de 9,5 s de temps physique.

Le temps de calcul était d'environ de 24h à 48h sur 4 processeurs.

Nous avons, par la suite, augmenté progressivement la vitesse du gaz afin d'observer le comportement du lit et des transferts de chaleur au sein du lit. Notamment, comme présenté dans l'annexe D.1.1.8, les transferts thermiques devraient davantage s'accroître à vitesse de gaz plus importante, dû au couplage hydrodynamique et thermique : un brassage plus important au sein du lit se crée lorsque celui-ci est fluidisé.



Figure 7.4 – Schématisation de la méthode de résolution employée pour la simulation : étude couche par couche (de 1 cm de haut).

### 7.1.9 Résultats

Le lit est constitué de 3 989 particules au total dont nous allons regarder l'évolution de la température au cours du temps en faisant une moyenne volumique par tranche de 1 cm pondérée par sa masse pour chacune des phases, comme décrit dans l'équation suivante :

$$T_{1couche} = \frac{\int \rho T dV}{\int \rho dV} = \frac{\sum_i^N T_i \rho_i |V_i|}{\sum_i^N \rho_i |V_i|} \quad (7.6)$$

Avec  $V$  le volume d'une cellule de maillage,  $i$  le numéro de la maille dans une couche du lit,  $N$  le nombre total de maille dans la couche de lit,  $T_i$  la température dans la cellule  $i$ ,  $\rho_i$  la masse volumique dans la cellule  $i$ .

Dans un premier temps, nous avons étudié les résultats d'évolution de la température au cours du temps sur les quatre premières couches du lit pour la phase particulaire. Dans la première Figure 7.5, les températures des particules moyennées par couche, sont suivies dans le temps lors de la simulation et sont comparées aux résultats du modèle analytique, qui suit l'équation (7.4).

La première couche de particules entre directement en contact avec le gaz chaud, et s'élève en température assez rapidement, avec une montée de 350 °C en seulement 8 s. Les courbes de variation de températures obtenues par la simulation suivent celles obtenues analytiquement, par le modèle 1D, avec moins de 2,5 % d'écart pour les quatre premières couches.

Par cet apport de chaleur, la première couche de particules refroidit de manière quasi-instantanée le gaz chaud entrant, comme nous pouvons le voir dans la Figure 7.6.

Dans cette Figure 7.6 sont représentées les températures de la phase gazeuse obtenues par simulation et par le modèle analytique. Les évolutions sont très similaires avec seulement 6 % de différence. Les résultats issus de la simulation numérique sont donc cohérents par rapport au modèle analytique mis en oeuvre.

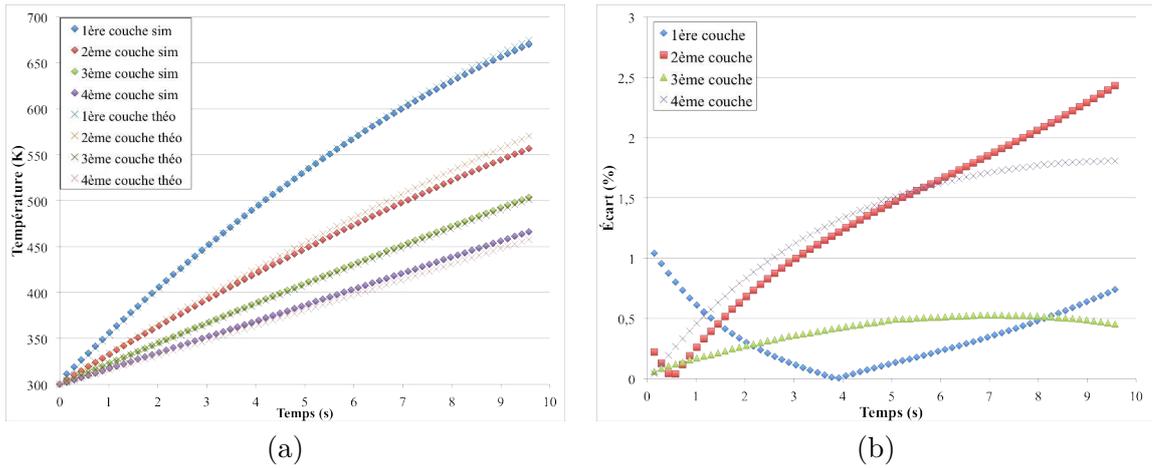


Figure 7.5 – Comparaison entre les données issues des simulations et celles obtenues analytiquement pour la phase particulaire dans les 4 premières couches du lit en fonction du temps. En (a) : évolutions des températures moyennées dans chaque couche (simulation : losanges, modèle analytique : croix) ; en (b) : écarts de température obtenus entre la méthode analytique et les résultats de simulation.

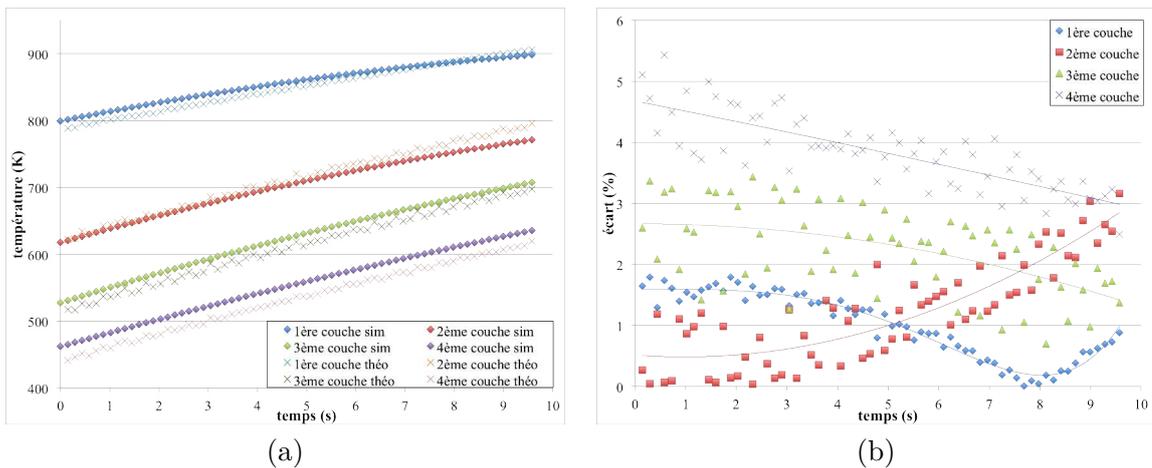


Figure 7.6 – Comparaison entre les données issues de simulations et celles obtenues analytiquement (théorie) pour la phase gazeuse dans les 4 premières couches du lit en fonction du temps. En (a) : évolutions des températures moyennées dans chaque couche (simulation : losanges, théorie : croix) ; en (b) : écarts de température obtenus entre la méthode analytique et les résultats de simulation.

Néanmoins, nous pouvons percevoir une "dispersion" plus importante sur les écarts de simulation obtenus pour la phase gazeuse, principalement dus au coefficient de convection  $h$ .

Le calcul du coefficient  $h$  se déduit à partir des résultats de simulation, que nous imposons ensuite pour déduire la température du gaz dans le modèle analytique suivant l'équation (7.4). Et ceci à partir du bilan de chaleur entre phase effectuée sur les données de températures du gaz et des particules moyennées sur chaque couche.

Et, comme nous pouvons le voir dans la Figure 7.7, nous obtenons un coefficient de transfert par convection  $h$  différents pour chaque couche, plus important pour les première et deuxième couches que les autres.

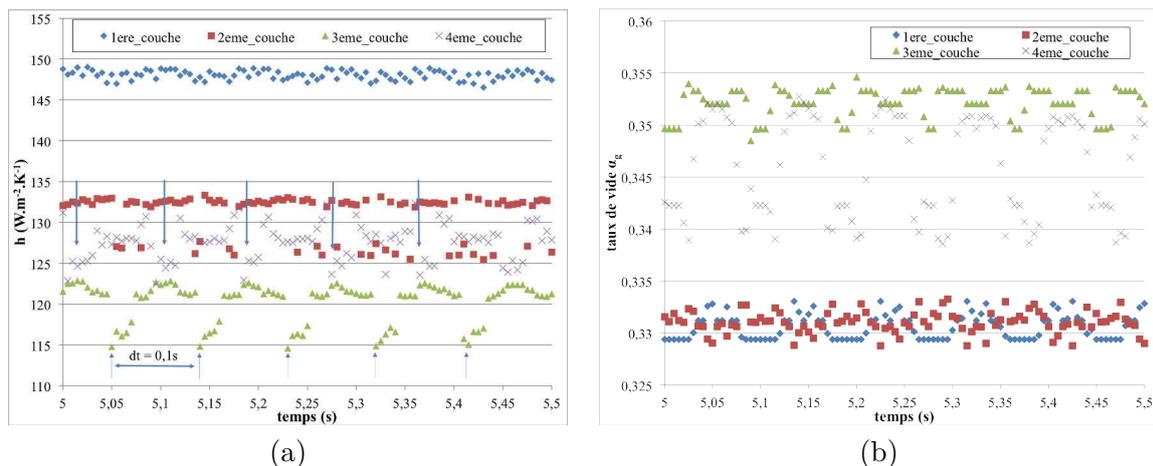


Figure 7.7 – Influence du coefficient de convection sur les transferts de chaleur entre phases. En (a) : évaluation du coefficient de convection,  $h$ , dans chaque couche du lit en fonction du temps à partir des résultats de simulation. En (b) : taux de présence du gaz suivi pour chaque couche lors de la simulation en fonction du temps.

Ceci est cohérent car c'est la première couche de lit qui entre directement en contact avec le flux de gaz chaud, et donc échange et s'échauffe plus rapidement, et de manière plus importante que les couches de lit qui suivent. Nous observons également une fluctuation périodique de ce coefficient, plus marquée pour les deux dernières couches du lit. Il semblerait même que ces signaux soient régis par une fréquence de battement caractéristique de l'ordre de 10 Hz avec des sauts de valeurs répétitifs séparés par un  $\Delta t$  de 0,1 s. Cette fréquence a une très faible amplitude car le lit est quasi-statique. C'est-à-dire que numériquement, lors de la simulation, nous obtenons un mouvement de particules ascendant et descendant de très faible amplitude (de l'ordre de 0,1 mm), qui se retrouve par ailleurs dans le signal du taux de présence du gaz dans chaque couche.

Si nous nous référons à l'étude effectuée par C. Sierra [297], en extrapolant de manière qualitative ses résultats obtenus pour différents types de particules et à des vitesses de fluidisation très proches de la vitesse minimale de fluidisation, la fréquence caractéristique obtenue dans nos résultats correspond aux valeurs attendues pour la fréquence de battement du lit. Cette comparaison permet de valider également le comportement hydrodynamique du lit simulé.

Afin d'évaluer le coefficient de transfert convectif, nous avons cherché la valeur optimale de  $h$  pour obtenir des écarts faibles entre les températures simulées pour chaque phase et les températures obtenues analytiquement. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour une valeur de  $h$  égale à  $137 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ , présentés sur la Figure 7.8.

Les écarts entre les températures théoriques et celles simulées sont légèrement plus importants que ceux obtenus avec un  $h$  variable, mais restent très respectables avec des valeurs en dessous de 4 %. À partir des données issues de la littérature décrites dans le Tableau 7.2, nous avons vérifié la cohérence de la valeur obtenue pour le terme de convection  $h$ .

## 7.1. Validation des transferts thermiques à l'échelle d'un lit de particules

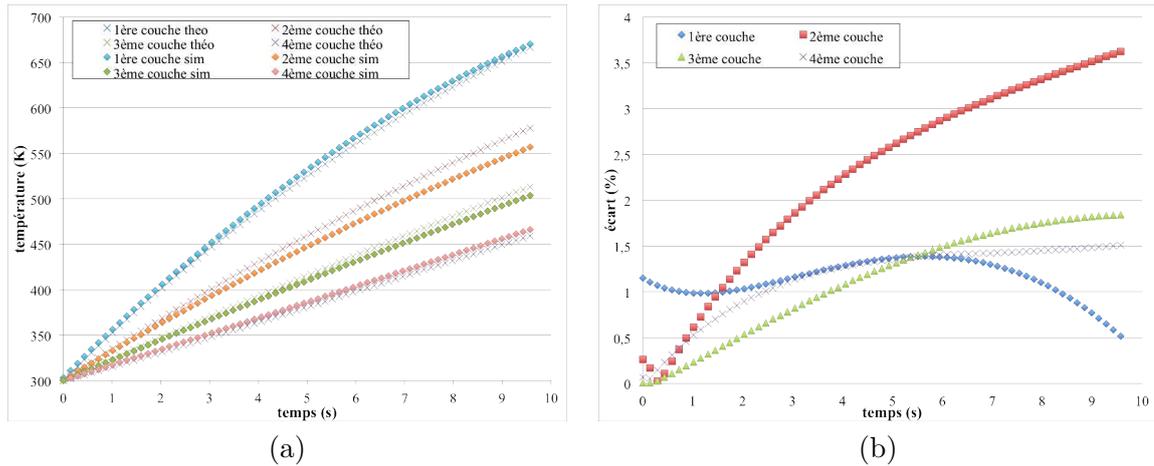


Figure 7.8 – Comparaison entre les données issues des simulations et du modèle analytique (théorie) pour la phase particulaire pour une valeur de  $h$  égale à  $137 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ , dans les 4 premières couches du lit en fonction du temps. En (a) : évolutions des températures moyennées dans chaque couche (simulation : losanges, théorie : croix); en (b) : écarts relatifs de température obtenus entre la méthode analytique et les résultats de simulation.

Tableau 7.2 – Corrélations issues de la littérature pour la détermination du coefficient de transfert par convection effectif au sein d'un lit statique ou très dense.

Auteurs	Corrélations	Résultats pour notre cas
Morelus et al. (1995) [241]	$\frac{h \cdot l}{\lambda_g} = 0,146 \cdot Pr^{1/3}$	Ar = $10^6$ et donc $h = 124 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
K.Pisters et A.Prakash (2011) [269]	mesures expérimentales (voir Figure 7.9)	Gamme de valeurs comprises entre 100 et $150 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Zabrodski et al. (1966) [362]	$h = 35,7 \rho_p^{0,2} \lambda_g^{0,6} d_p^{-0,36}$	$h = 134,67 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$

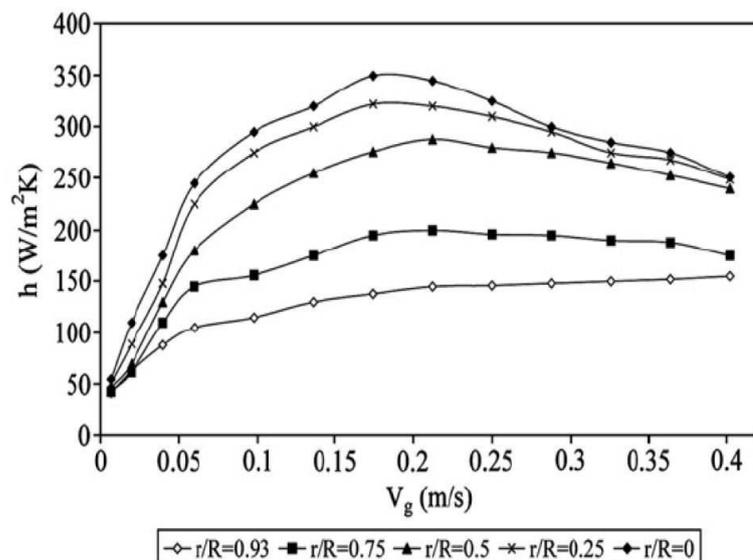


Figure 7.9 – Profil radial du coefficient de transfert, mesuré expérimentalement, moyenné dans le temps en fonction de la vitesse apparente du gaz à  $z = 0,35 \text{ m}$ . K.Pisters et A.Prakash [269].

La valeur moyenne identifiée du coefficient d'échange de chaleur  $h$ , obtenue à partir du modèle analytique en comparaison avec les données issues de la simulation est de  $137 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Elle est comparable aux données de la littérature basées sur des expériences dans des conditions proches de notre cas. Pisters et al. [269] donnent des résultats de mesure de coefficient d'échange dans une gamme de valeurs comprises entre 100 et  $150 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Puis, en appliquant la corrélation décrite par Morelus et al. [241] à notre configuration, nous obtenons une estimation du coefficient d'échange entre phase de  $124 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . De même, avec la corrélation donnée par Zabrodski et al. [362], qui donne le résultat de  $h=134,67 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . L'estimation du coefficient d'échange que nous obtenons de  $137 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  semble donc cohérente par rapport aux données de la littérature.

Les résultats sont donc conformes et cohérents par rapport à ceux de la littérature et à la théorie mise en pratique via le modèle analytique. Le couplage hydrodynamique et thermique s'effectue bien puisque nous obtenons une fréquence caractéristique sur le coefficient de transfert convectif, intrinsèquement liée au mouvement des particules comme nous l'avons vu dans les sections précédentes.

#### **7.1.10 Conclusion**

Pour conclure sur cette partie, nous avons étudié le comportement hydrodynamique instationnaire et thermique d'un lit 2D au seuil de fluidisation. Les résultats du code de DEM obtenus sont cohérents avec les données issues de la littérature, et avec les résultats du modèle analytique établi.

## 7.2 Validation du modèle de pyrolyse à l'échelle d'une particule

Une première étude d'un cas réactif à l'échelle d'une particule isolée a été effectuée et présentée en Annexe D.1. Le but de cette simulation a été d'identifier la cohérence du modèle. Nous avons mis en place une réaction arbitraire de type pyrolyse à l'échelle d'une particule. Dans cette étude préliminaire, nous nous étions intéressés à la dynamique de perte de masse de la particule au cours du temps, sans variation de masse volumique et de volume, pour nous focaliser sur la composition des gaz obtenue en sortie. Nous avons donc vérifié que le bilan de gaz produits correspondait bien à la quantité de matière attendue, définie par les coefficients stoechiométriques de la réaction chimique. Les résultats de la simulation se sont avérés très concluants.

Dans cette section, nous nous appuyerons sur les résultats de la première campagne d'expériences de pyrolyse rapide (voir Chapitre 5). Lors de ces expériences, nous avons effectué le suivi du volume, de la masse de la particule, et la composition des gaz de sortie. Toutes ces données nous ont permis de mettre en place des paramètres représentatifs d'un cas de pyrolyse rapide incluant la variation de masse volumique de la particule avec sa température. Nous allons donc appliquer ces paramètres dans les mêmes conditions opératoires que les expériences de pyrolyse rapide à la simulation numérique en DEM.

Cependant, quelques données sont manquantes pour la simulation, notamment la capacité calorifique massique de la particule. Afin de les évaluer, nous nous appuyerons sur un modèle analytique établi à l'échelle d'un grain à partir d'un bilan de flux de chaleur.

Nous comparons ensuite ces résultats à ceux obtenus par la modélisation de la pyrolyse rapide. Le but est de valider l'implantation des transferts thermiques et de matières dans le code de DEM.

### 7.2.1 Maillages & Géométries numériques

La géométrie retenue est une colonne à base carrée de 54,5 cm de haut et 27,25 cm de côté. Afin d'avoir un maillage structuré, les cellules sont sous forme d'hexaèdres de 2,725 cm de côté (voir Figure 7.10).

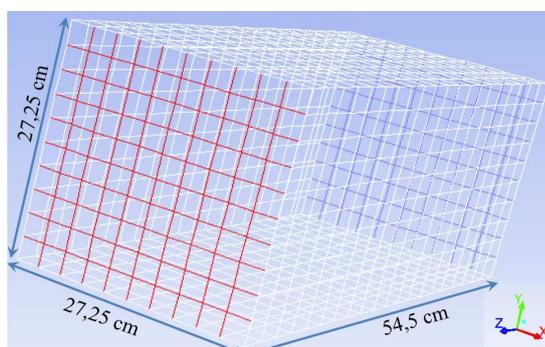


Figure 7.10 – Maillage et géométrie pour la simulation de la pyrolyse d'une particule sans variation de masse volumique, ni volume, avec transferts de chaleur convectifs.

Le maillage est donc constitué de 10 cellules par arête et 20 cellules sur la hauteur, soit 2 000 mailles en totalité.

### 7.2.2 Taille des paquets

Nous nous sommes placés dans un cas purement lagrangien avec 1 particule par paquet. La taille du paquet est donc celle de la particule soit 10,9 mm ; le diamètre est choisi pour obtenir une surface de particule sphérique équivalente à celle des tourillons cylindriques utilisés dans les expériences de pyrolyse rapide.

Nous nous sommes assurés de respecter le critère de convergence avec un maillage deux fois plus grand que la taille du paquet.

### 7.2.3 Propriétés physiques

Les propriétés physiques de la phase gazeuse (composée d'un mélange d'espèces) et du carbone contenu dans la biomasse, retenues pour la simulation, sont décrites dans le Tableau 7.3. Il est à noter que "Tar" signifie "goudrons" en français.

Tableau 7.3 – Propriétés des espèces gazeuses et de l'élément carbone présent dans la biomasse, dans des conditions de pression atmosphérique et une température de 298 K,  $Cp_{gaz} = 1006,43 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ .

Propriétés	N <sub>2</sub>	Tar	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	volatils	H <sub>2</sub> O	C
$\mu$ (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> ) .10 <sup>-5</sup>	1,663	1,72	0,8411	1,75	1,37	1,087	1,03	1	1,72	1,34	–
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	1,138	956	0,08189	1,123	1,7878	0,6679	1,137	1,07	1	0,5542	160
$\hat{M}$ (g.mol <sup>-1</sup> )	28	105	2	28	44	16	28	26	24	18	12
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,0242	0,0454	0,1672	0,025	0,0145	0,0332	0,0214	0,0213	0,0454	0,0261	0,0454

La biomasse est supposée constituée de produits volatils à 86,51%, le reste étant le carbone. Sa masse volumique est une fonction linéaire de la température de la particule, telle que :

- pour  $400 \text{ K} \leq T_p < 500 \text{ K}$  :  $\rho_p = 830 - 0,4 \cdot T_p$  ;
- pour  $500 \text{ K} \leq T_p < 565 \text{ K}$  :  $\rho_p = 645,38 - 0,03 \cdot T_p$  ;
- pour  $565 \text{ K} \leq T_p < 640 \text{ K}$  :  $\rho_p = 1366,26 - 1,3066 \cdot T_p$  ;
- pour  $640 \text{ K} \leq T_p < 750 \text{ K}$  :  $\rho_p = 2566,36 - 3,18 \cdot T_p$  ;
- pour  $750 \text{ K} \leq T_p < 923 \text{ K}$  :  $\rho_p = 266,63 - 0,115 \cdot T_p$  ;
- pour  $923 \text{ K} \leq T_p$  :  $\rho_p = 160$ .

Ces valeurs de masse volumique ont été déterminées afin d'ajuster au mieux la courbe de masse volumique expérimentale (voir Figure 7.11) obtenue en pyrolyse rapide et fonction de la température, présentée dans le Chapitre 5.

Du point de vue thermique, la particule échange par convection avec le gaz du réacteur ainsi qu'avec les parois par rayonnement. Lors des expériences de pyrolyse rapide, la température a été mesurée au coeur de la particule. Or, le bilan thermique de flux de chaleur s'effectue à partir de la température de surface de la particule.

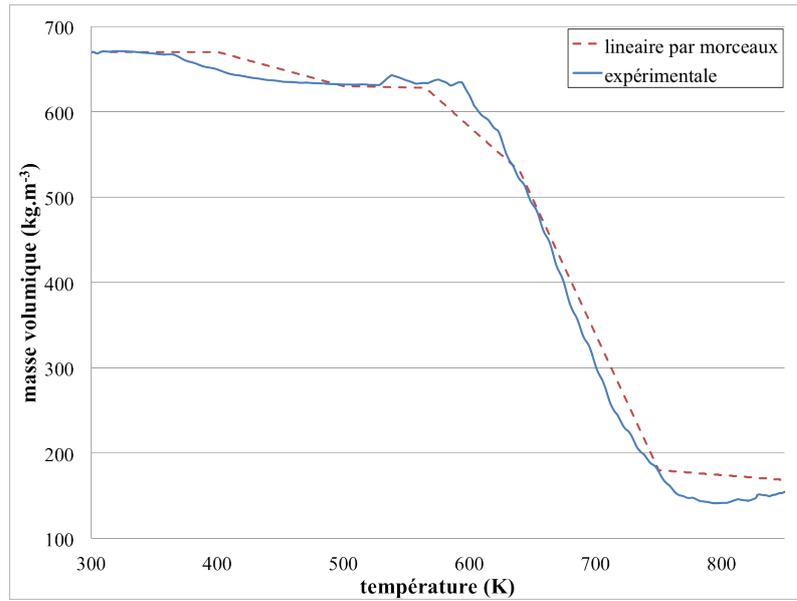


Figure 7.11 – Masse volumique de la particule en fonction de sa température : comparaison du modèle avec les données expérimentales. En pointillés : la fonction de masse volumique de la particule utilisée pour la simulation numérique, linéaire par morceaux ; en trait plein : la masse volumique de la particule mesurée expérimentalement.

Ainsi, pour être représentatif des conditions opératoires des expériences, nous avons besoin du thermogramme à la surface de la particule.

Pour cela, un modèle analytique a été mis en place basé sur un bilan du flux de chaleur, prenant en compte les échanges radiatifs, conductifs et convectifs (voir Annexe D.1), à l'échelle de la particule. Ceci a permis de déduire les propriétés thermiques manquantes de la particule de bois, en particulier la capacité calorifique massique de la particule au cours de la réaction. Ces tests ont été faits à masse volumique constante et sans réaction chimique.

Nous avons ensuite appliqué ces propriétés à la simulation. Les conditions opératoires de la simulation numérique sont exactement les mêmes que celles du modèle analytique : sans réaction chimique, à masse volumique et capacité calorifique constantes. Les résultats analytiques et numériques ont ensuite été comparés dans la Figure 7.12.

Cette Figure présente l'évolution au cours du temps de la température mesurée au coeur de la particule, et compare l'évolution de la température de la particule issue de la simulation à celle estimée analytiquement par un bilan de flux de chaleur (radiatif, convection et conductif) à la surface de la particule.

Les deux courbes obtenues par la résolution analytique et par la simulation de la température à la surface de la particule sont en bon accord, ce qui signifie que nos bilans sont corrects et que nous sommes aptes à configurer la simulation suivant les conditions opératoires expérimentales.

La valeur obtenue de la capacité calorifique massique de la particule pour obtenir ces résultats est  $Cp_p = 3700 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ , avec moins de 5 % d'écart avec les données expérimentales (voir Annexe D.1). Cette valeur du  $Cp_p$  est relativement proche de la littérature [9] où le  $Cp_p$  de l'hêtre (biomasse utilisée pour l'expérience) est égale à  $3900 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Nous pouvons donc conclure que nos résultats sont conformes avec la littérature.

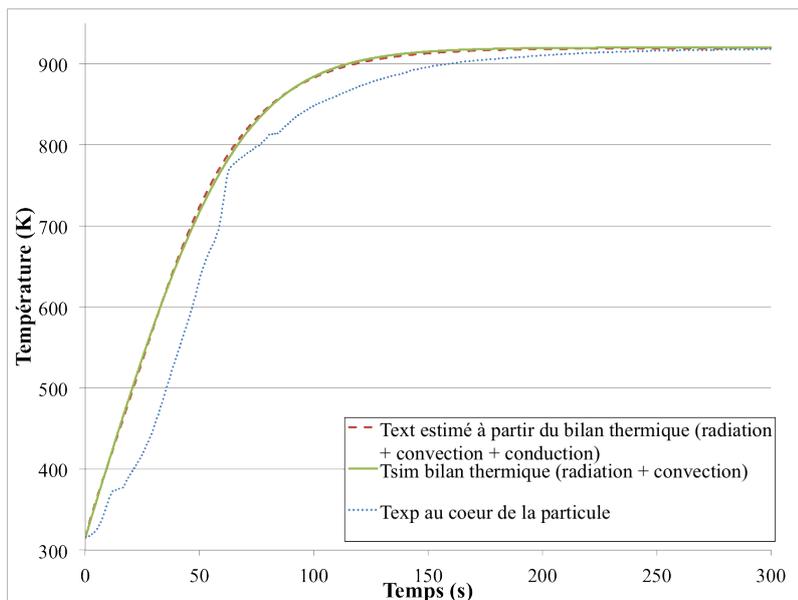


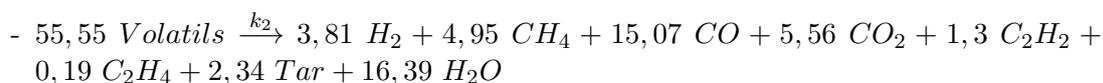
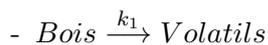
Figure 7.12 – Température à la surface de la particule estimée à partir des bilans thermiques analytiques, comparée à la température obtenue via la simulation (sans réaction chimique) et présentation de la température mesurée au coeur de la particule expérimentalement.

Cette estimation du  $C_p$  a été effectuée en supposant une masse volumique constante. Or, dans notre cas, nous avons une masse volumique de la particule qui varie de manière drastique avec sa température. Ainsi si le  $C_{p_p}$  est constant, lorsque la masse volumique de la particule diminue avec l'augmentation de la température, la température de cette particule augmenterait très fortement. Cette augmentation ne serait pas du tout physique.

En effet, Authier et al. [25] rapportent que la capacité calorifique massique peut quadrupler au cours de la réaction de pyrolyse entre 300 et 1000K. Par conséquent, nous prendrons un  $C_{p_p}$  variable de manière à ce que le pouvoir calorifique de la particule  $\rho_p C_{p_p}$  reste constant.

## 7.2.4 Modèles de réactions chimiques

La matière bois est constituée en partie de matière volatile qui se transforme, lors de la pyrolyse, en un gaz appelé "volatils", puis ce dernier est instantanément converti en un mélange gazeux ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  etc...). Les réactions sont décrites de la manière suivante :



Avec :  $k_1 = 68717,67 \exp\left(-\frac{7,012946 \cdot 10^4}{RT_p}\right) \text{s}^{-1}$  et  $k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$ , pour  $T_p > 400 \text{ K}$ .

### 7.2.5 Modèles de fermeture

#### Transfert fluide → particules

La loi de traînée utilisée dans les calculs est celle de Wen and Yu [348] :

$$C_{d,WY} = \begin{cases} 0.44\alpha_g^{-1.7} & \text{si } Re_p \geq 1000 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0.15Re_p^{0.687}\right) \alpha_g^{-1.7} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (7.7)$$

#### Modèle de collision

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle avec les paramètres suivants : une constante de raideur  $k = 1000 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,9$ .

Dans ces simulations, les forces gravitationnelles ne sont pas prises en compte.

#### Modèle de turbulence

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz.

#### Modèle de transferts thermiques

La particule échange par convection avec le gaz et par rayonnement avec les parois. Le modèle de radiation pris en compte pour ces simulations est décrit suivant les équations (C.7) et (C.9).

### 7.2.6 Conditions initiales

Le domaine est initialisé avec de l'azote à 100% à 920 K avec une vitesse de  $9.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ , un taux de présence nul pour les particules. Au premier pas de temps, la particule sera injectée sans vitesse au milieu de la colonne, avec une température initiale de 315 K.

### 7.2.7 Conditions aux limites

En entrée du four, nous imposons un écoulement de  $\text{N}_2$  uniquement à une vitesse de  $9.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$  et une température de 920 K constantes. La sortie du four est une sortie libre pour le gaz et un mur pour les particules. La condition aux limites en parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules. Ces parois sont maintenues à une température imposée de 920 K avec une émissivité de 0,9. La particule est injectée au milieu du réacteur, avec une température initiale de 315 K.

## 7.2.8 Déroulement d'une simulation

Nous enregistrons donc le suivi des propriétés de la particule durant la réaction de pyrolyse sur un temps physique de 250 s (sachant que la pyrolyse dure environ 180 s dans les expériences). Ces calculs ont tourné sur 4 processeurs pendant une semaine environ.

## 7.2.9 Résultats

Nous présentons dans cette section les résultats issus de la simulation, en comparaison avec les données expérimentales et celles obtenues par des modèles analytiques, décrits en Annexe D.1. Le but est de s'assurer que les paramètres mis en place pour décrire la pyrolyse rapide correspondent bien aux résultats expérimentaux décrits dans le Chapitre 5 et de valider l'implantation des transferts thermiques et de matières dans le code de DEM.

Les résultats présentés dans cette section comparent les prédictions du modèle analytique et des simulations. Le modèle analytique utilisé se décompose en trois étapes (ou modèles) complémentaires :

- 1<sup>ère</sup> étape : le modèle analytique se base sur un bilan de flux d'échanges thermiques à l'échelle de la particule sans réaction chimique, à masse volumique et  $Cp_p$  constants. Les résultats d'évolution de la température de surface de la particule issus du modèle analytique sont comparés à ceux obtenus par la simulation de la pyrolyse (avec réaction chimique et masse volumique de la particule variable). Dans ce cas, la simulation numérique intègre le couplage de transferts de matière et thermiques, contrairement au modèle analytique.
- 2<sup>ème</sup> étape : le modèle analytique détermine la variation de la masse de la particule, définie à partir de la loi de cinétique chimique (évaluée lors des expériences de pyrolyse, identique à celle imposée pour la simulation numérique). Cette cinétique chimique dépendra alors de la température de surface de la particule déterminée par le modèle analytique de l'étape précédente (bilan de flux thermiques). Les conditions pour le modèle analytique sont toujours à masse volumique de la particule et  $Cp_p$  constants. Les résultats d'évolution de masse obtenus par le modèle analytique seront comparés à ceux mesurés expérimentalement et à ceux décrits par la simulation numérique.
- 3<sup>ème</sup> étape : le modèle analytique se base encore sur l'évolution de la température de surface de la particule déterminée lors de la première étape, ainsi que sur la variation de la masse de la particule lors de la deuxième étape, auxquelles nous appliquons la condition de variation de masse volumique de la particule introduit pour la simulation numérique (fonction linéaire par morceaux). À partir de ces informations, l'évolution du volume de la particule est donc déduit. Ce dernier sera ensuite comparé aux résultats de la simulation numérique.

Nous pourrons ainsi estimer si les résultats issus de la simulation numérique sont cohérents par rapport aux modèles analytiques.

*1<sup>ère</sup> étape : Évolution de la température de la particule*

Étant donné que tous les paramètres sont conditionnés par la température de la particule, la première vérification à faire est d'examiner l'évolution temporelle de la température. Dans la Figure 7.13 sont représentés les suivis temporels de la température de la particule obtenus par la simulation numérique et le modèle analytique, ainsi que celui mesuré expérimentalement.

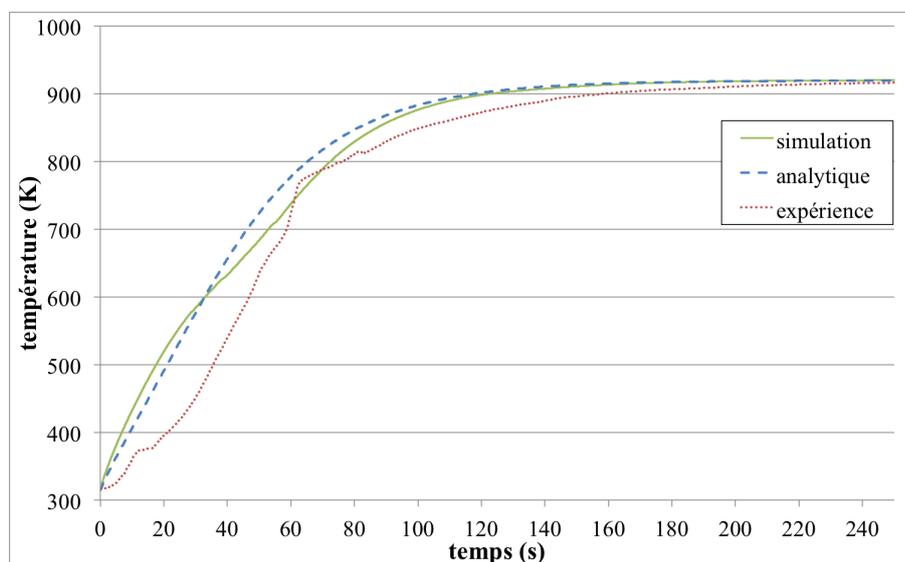


Figure 7.13 – Suivi temporel de la température de la particule mesurée au coeur de la particule, obtenue via la simulation en DEM (1 particule/paquet), évaluée analytiquement via les équations (C.11).

Le premier constat est que les réactions chimiques changent quelque peu la tendance de la courbe de température de la particule (issue de la simulation) par rapport à celle estimée à la surface de la particule (qui correspondait parfaitement avec la simulation de la particule sans réaction chimique, voir Figure 7.12). La pente de la courbe de simulation est légèrement plus accentuée, par rapport à celle analytique, jusqu'à environ 40 s de temps physique, lorsque la particule atteint 600 K, pour ensuite s'atténuer en deçà de la courbe théorique jusqu'à la fin de la pyrolyse. La température finale atteinte pour chacune des courbes est bien de 920 K (correspondant à la température du four).

Les prédictions de la simulation numérique conserve la même allure que celles du modèle analytique. Toutefois, les deux températures ne sont pas complètement égales à la différence de ce qui avait été observé dans la Figure 7.12. Ce décalage entre les résultats du modèle analytique et des simulations est à attribuer à la prise en compte de la réaction chimique dans la simulation. En effet, le modèle analytique prend simplement en compte les différents transferts thermiques entre le gaz, les particules et les parois. Au niveau de la simulation, la température de la particule est modifiée par les transferts thermiques, mais aussi, par le gaz produit issu de la réaction chimique de pyrolyse. Le fort dégagement gazeux traverse l'interface de la particule à la température de la particule (pas de diffusion intérieure de la particule). Ce gaz produit forme alors un film autour de la particule limitant ainsi les transferts thermiques entre la particule froide et le gaz environnant chaud. Ce type de couplage inverse entre le transfert de matière et la température de la particule n'est pas pris en compte par le modèle analytique, d'où ces différences entre les courbes.

La température obtenue expérimentalement, mesurée au coeur de la particule, est présen-

tée dans la Figure 7.13 à titre indicatif. Néanmoins, nous pouvons voir qu'un changement de tendance de la température de la particule opère à environ 650 K, ce qui reste similaire au comportement obtenu par la simulation. Ces variations de pente vont induire des changements dans le bilan de transfert de matière, due à une vitesse de réaction plus importante à température élevée qu'à faible température.

### 2<sup>ème</sup> étape : Évolution de la masse de la particule

Nous regardons ensuite l'évolution de la masse de la particule pour identifier si la cinétique chimique évaluée à partir des expériences est correctement décrite par la simulation numérique. Ainsi, sur la Figure 7.14, nous avons représenté la dynamique de la masse de la particule obtenue via la simulation en comparaison avec le modèle analytique basé sur la loi d'Arrhenius (7.8) et la température de surface, évaluée par le bilan de flux thermique présentée sur la Figure 7.12. Le modèle considéré s'écrit comme suivant :

$$m_p(t + \Delta t) = (1 - f_{v,0})m_{p,0} + [m_p(t) - (1 - f_{v,0})m_{p,0}]exp(-k\Delta t)$$

$$Avec : k = Aexp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (7.8)$$

Or, comme nous l'avons vu, les réactions chimiques peuvent modifier l'évolution de la température de la particule au cours du temps ; ce qui tend à prévoir que la dynamique de perte de masse devrait être également modifiée, comme nous pouvons le voir sur la Figure 7.14.

Dans cette Figure 7.14, nous avons tracé l'évolution de la masse de la particule mesurée expérimentalement, et celle obtenue par le modèle analytique, en prenant en compte la température obtenue par les bilans de flux en surface de la particule, puis celle décrite par la simulation numérique en fonction du temps.

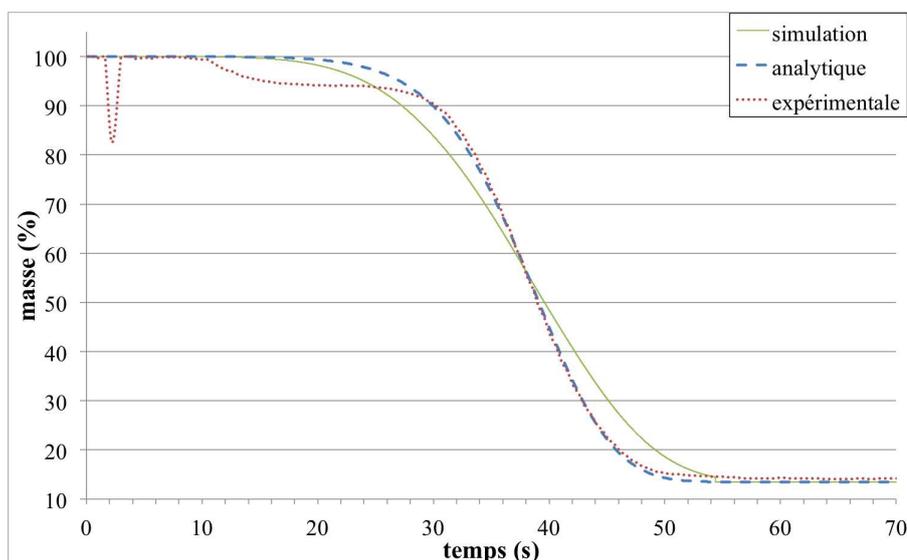


Figure 7.14 – Évolution de la masse de la particule mesurée expérimentalement, puis estimée analytiquement par la loi de cinétique chimique suivant la température de surface de la particule ; puis, celle obtenue via la simulation, en fonction du temps.

Nous pouvons constater que la courbe analytique, obtenue à partir des cinétiques chimiques évaluées grâce aux mesures expérimentales (voir Chapitre 5), retranscrit bien l'évolution

de la masse mesurée ; hormis le premier palier (entre 12 et 35 s) de perte de masse décrit par la courbe expérimentale, qui traduit l'évaporation de l'eau contenue dans les particules de biomasse initialement. Au niveau du plus grand palier de perte de masse, qui démarre à partir de 35 s environ, décrivant le phénomène de dévolatilisation, les courbes analytiques et expérimentales se superposent. Les constantes de cinétiques chimiques ont donc bien été adaptées à l'expérience.

Nous pouvons également voir que les courbes de perte de masse analytique et numérique se croisent au bout de 40 s, tout comme dans la Figure 7.13. La correspondance temporelle d'évolution de la température avec la masse de la particule permet ainsi de justifier l'allure des courbes obtenues pour la masse : la différence d'évolution de température des particules entre les courbes analytiques et numériques induit cette même différence entre les évolutions de perte de masse de la particule. La variation de masse au cours de la pyrolyse est donc bien régie par la température de la particule.

En traçant la variation de la masse en fonction de la température de la particule dans la Figure 7.15, cette dépendance est beaucoup plus marquante.

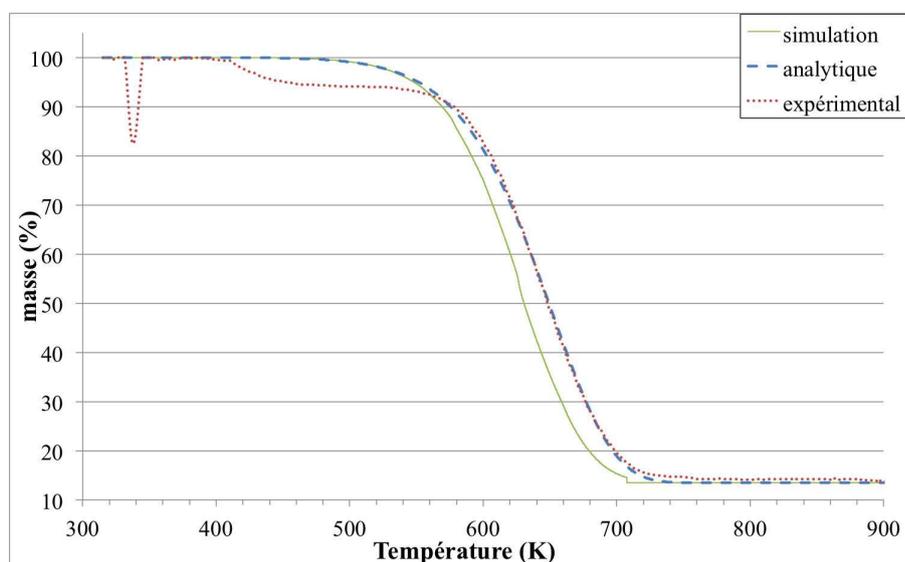


Figure 7.15 – Évolution de la masse de la particule mesurée expérimentalement, puis déterminée analytiquement par la loi d'Arrhenius en fonction de la température de surface de la particule ; et, Évolution de la masse de la particule obtenue par la simulation, en fonction de sa température.

En effet, cette fois nous obtenons deux courbes distinctes (sans croisement pour le modèle analytique et la simulation numérique). La perte de masse de la particule du modèle analytique évolue avec la même pente que celle obtenue par la simulation numérique. Cependant, la pyrolyse se déclenche plus rapidement lors de la simulation que celle estimée analytiquement. Ce déclenchement plus "rapide" paraît "logique" étant donné que la particule s'échauffe plus rapidement au début de la simulation (voir Figure 7.13). Néanmoins, les courbes ont une allure similaire, ce qui signifie que la dynamique de perte de masse est bien respectée.

De plus, dans cette Figure 7.15, les courbes analytique et expérimentale se superposent complètement à partir d'une température d'environ 550 K, notre jeu de données de cinétiques chimiques est donc bien représentatif des phénomènes de perte de masse décrits

par l'expérience. Le code DEM répond donc correctement aux paramètres indiqués pour caractériser la réaction de pyrolyse.

### 3<sup>ème</sup> étape : Évolution du volume de la particule

En terme d'évolution du volume de la particule, grâce à l'analyse des Figures 7.15 et 7.14, nous avons conclu que l'évolution de la masse est régie par la constante de cinétique chimique  $k$ . Cette cinétique est déterminée sous la forme de loi d'Arrhenius, dépendante de la température de la particule, et donc indépendante de la masse volumique. Cette dernière a été pré-programmée comme une fonction linéaire par morceaux, présentée en Figure 7.11. Le volume devrait donc évoluer suivant la relation :

$$V_p = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (7.9)$$

Le volume de la particule est un des paramètres suivi de manière lagrangienne, le code DEM permettant ainsi d'afficher l'information directement au cours de la simulation. Les résultats obtenus sont présentés en Figure 7.16.

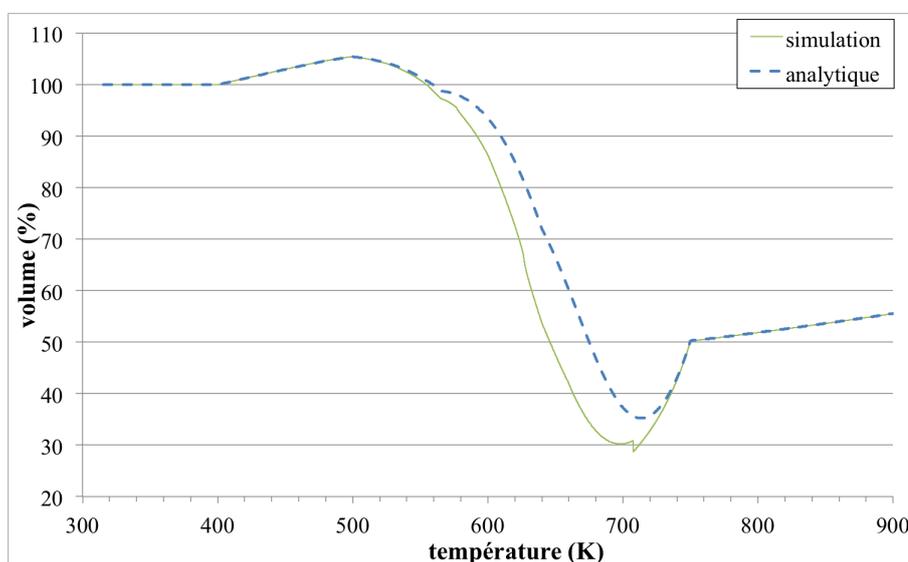


Figure 7.16 – Évolution du volume de la particule obtenu analytiquement et par la simulation, en fonction de la température de surface.

Dans la Figure 7.16, nous présentons l'évolution du volume de la particule en pourcentage du volume initial en fonction de la température de la particule. Nous avons tracé la courbe analytique obtenue en appliquant la relation (7.9), suivant l'évolution de la masse analytique et la masse volumique linéaire par morceaux de la particule. Puis, nous avons représenté l'évolution du volume de la particule donnée directement par la simulation.

Nous pouvons remarquer un décalage entre les deux courbes à partir de 580 K, qui correspond exactement au croisement remarqué entre les courbes d'évolution de température de particule présentées en Figure 7.13. Il concorde également avec la différence marquée entre les courbes de pertes de masse en Figure 7.15, où nous avons la masse obtenue analytiquement qui évoluait moins rapidement que celle obtenue par la simulation numérique. Néanmoins, tout au long de la réaction, l'allure entre les courbes est bien respectée.

Cette erreur est probablement due à la fonction linéaire par morceaux, établie pour la masse volumique, qui n'interpole pas pleinement les mesures expérimentales, notamment au début de la réaction entre 400 et 500 K (voir Figure 7.11).

### 7.2.10 Conclusion

Pour conclure sur cette partie concernant le couplage thermo-chimie (transferts thermiques et de matières), nous avons mis en place une procédure par étape basée sur des modèles analytiques. Ces modèles analytiques ont été comparés aux mesures expérimentales effectuées au sein du laboratoire LERMAB, et ont montré des résultats en très bon accord.

Puis, le code de DEM a été validé avec la comparaison des résultats des modèles analytiques et ceux obtenus par la simulation. Malgré quelques différences, surtout au niveau de la variation du volume de la particule, nous supposons que les erreurs obtenues proviennent essentiellement du couplage de transfert thermiques et de matière pris en compte pour la simulation numérique. Le code retranscrit ainsi correctement la cinétique chimique de la réaction de pyrolyse.

Les résultats sont donc très satisfaisants, nous allons donc utiliser les mêmes données d'entrée pour l'étude de la pyrolyse en lit fluidisé que nous allons décrire dans la section suivante.

## 7.3 Simulation de la pyrolyse en lit fluidisé dense

Une phase de pré-test a été nécessaire avant de simuler un cas de réacteur réactif en lit fluidisé dense.

L'aspect de couplage hydrodynamique et transfert thermique a été étudié dans la section précédente 7.1, à l'échelle d'une tranche de lit quasi-statique dont nous avons comparé l'évolution temporelle des températures des particules obtenues à un modèle analytique 1D. Avec seulement 3% d'erreur, les résultats issus de la simulation en DEM sont donc validés.

Les expériences de pyrolyse rapide menées au laboratoire LERMAB ont permis d'élaborer des données de référence nécessaires à la simulation (chapitre 5). Le cas test de simulation (présenté dans la section précédente) dans les conditions opératoires des expériences de pyrolyse s'est révélé concluant et valide donc le couplage de transferts thermiques et de matières dans le code de DEM.

Après avoir validé le couplage hydrodynamique, transferts thermiques et de matières, nous réalisons des simulations numériques de la pyrolyse en lit fluidisé dense. Les données de pyrolyse appliquée sont les mêmes que celles évaluées et validées par la simulation dans le cas précédent. Le lit est fluidisé à  $5,7 u_{mf}$  afin d'obtenir un régime à bulles dont l'injection de particules de biomasse réactives va modifier la dynamique.

### 7.3.1 Géométrie & Maillage

Il s'agit d'une colonne à base carrée de 2 m de haut et 10 cm de côté. Afin d'avoir un maillage structuré, les cellules sont sous forme d'hexaèdres de 5 mm de côté, et de 1 cm de haut (voir Figure 7.17).

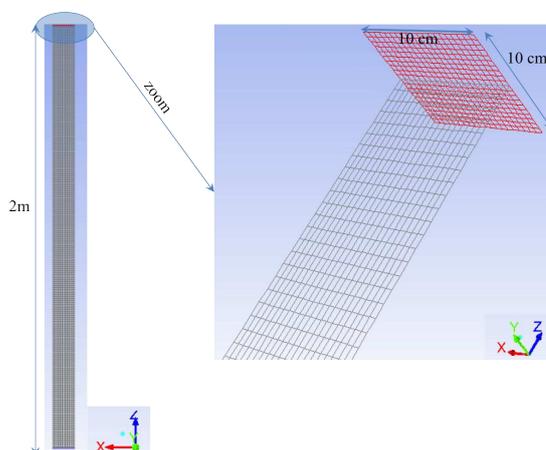


Figure 7.17 – Maillage et géométrie pour la simulation de la pyrolyse d'une particule sans variation de masse volumique, ni volume, avec transferts de chaleur convectifs.

Le maillage est constitué de 20 cellules par arête et 200 cellules sur la hauteur, soit 80 000 mailles en totalité.

### 7.3.2 Taille des paquets

Les particules de biomasse sont suivies de manière lagrangienne avec 1 particule par paquet, de 1,58 mm de diamètre. Tandis que les particules de sable sont représentées par des

paquets de 70 particules de diamètre de 600  $\mu\text{m}$ . Il est à noter que le nombre de particules de sable par paquet a été fortement réduit (passage de 2000 à 70 particules/paquet) par rapport au chapitre 6 (étude bi-solide) afin de mieux décrire les collisions inter-espèces. Nous nous sommes assurés de respecter le critère de convergence avec un maillage deux fois plus grand que la taille du paquet (voir Chapitre 4).

### 7.3.3 Propriétés physiques

Les propriétés physiques du mélange gazeux et de la biomasse sont exactement les mêmes que celles décrites lors de la simulation de la réaction de pyrolyse d'une particule isolée (voir section 7.2.3).

Les particules de biomasse et de sable sont supposées monodisperses et parfaitement sphériques. Leurs propriétés sont résumées dans le Tableau 7.4.

Tableau 7.4 – Propriétés des phases solides et gazeuse dans des conditions de pression atmosphérique et une température de 298 K.

Propriétés	Particules de sable	Particules de biomasse
Masse volumique ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ )	2500	670
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	600	1580
Masse de solide initiale (kg)	4	0

Nous avons évalué le diamètre initial des particules de biomasse de 1,58 mm et une masse volumique de 670  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , de sorte que, en fin de pyrolyse, les particules atteignent une taille de 1 mm de diamètre et une masse volumique de 160  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , de façon à ce que celles-ci soient éluées en fin de pyrolyse.

### 7.3.4 Modèles de réactions chimiques

Les modèles de réaction chimiques retenus sont ceux décrits dans la section 7.2.4.

### 7.3.5 Modèles de fermeture

#### Transfert fluide $\rightarrow$ particules

Identique à celle de la section 7.2.5.

#### Modèle de collision

Identique à celle de la section 7.2.5. Dans ces simulations, les forces gravitationnelles sont prises en compte.

#### Modèle de turbulence

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz, car les structures turbulentes du gaz sont détruites par la présence des particules.

## **Modèle de transferts thermiques**

Aucun modèle de radiation n'est pris en compte pour ces simulations. Les transferts par convection thermique sont mis en place.

### **7.3.6 Conditions initiales**

Le domaine est initialisé avec 100% d'azote à 920 K avec une vitesse de 1,5 m.s<sup>-1</sup>, un taux de présence nul pour les particules. Au premier pas de temps, les particules de sable seront disposées sans vitesse au milieu de la colonne, avec une température initiale de 920 K, en l'absence de particules de biomasse.

### **7.3.7 Conditions aux limites**

La grille de fluidisation correspond à une entrée pour le mélange gazeux où une vitesse est imposée et à une température de 920 K, et à un mur pour les particules. Le mélange gazeux en entrée est constitué de 100 % de N<sub>2</sub> avec une vitesse imposée de 1,5 m.s<sup>-1</sup>. Cette vitesse de fluidisation correspond à 5,8  $u_{mf}$  des particules de sable et à la vitesse terminale de chute des particules de charbon d'une masse volumique de 160 kg.m<sup>-3</sup> et d'un diamètre de 1 mm. Ces particules de charbon pourront donc être éluées du lit fluidisé.

La sortie de la colonne de fluidisation est une sortie libre pour le gaz et les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules. Les parois sont isothermes à température imposée de 920K.

Les particules de biomasse sont injectées sur le côté, au bas (à Z = 1cm) du réacteur, avec une température initiale de 315K.

### **7.3.8 Déroulement d'une simulation**

La simulation est divisée en deux étapes. Durant la première étape, le lit composé de 4 kg de sable, fluidisé et mis en mouvement durant 11 s de temps physique. À partir de cet instant, des particules de biomasse sont injectées à raison de 1 particule/paquet par seconde. Au contact du diazote chaud, la biomasse se dévolatilise et produit des gaz de pyrolyse. Cette particule va voir sa masse volumique diminuer au cours du temps ainsi que son diamètre. Il est à noter que le modèle de cinétique implanté assure que la masse volumique de la particule de biomasse évolue de manière indépendante de sa masse. Le volume évoluera donc suivant la relation :  $V_p = \frac{m_p}{\rho_p}$

Une fois que la particule de biomasse transformée en charbon aura atteint un diamètre "critique", elle sera transportée hors du réacteur. La simulation aura atteint un régime établi quand la masse de biomasse au sein du lit sera constante au cours du temps.

La simulation a pu être lancée jusqu'à 29 s de temps physique. Les calculs ont été lancés sur 6 processeurs durant environ 1 mois et demi. Tous les résultats présentés dans cette section sont des valeurs instantanées.

### 7.3.9 Résultats

Une pré-validation de l'éluatriation des particules de charbon créées en fin de pyrolyse a été réalisée en simulant un lit fluidisé composé uniquement de particules de charbon de  $160 \text{ kg.m}^{-3}$  et de 1 mm de diamètre, sous une vitesse de diazote de  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ . La Figure 7.18 montre que les particules sont rapidement entrainées et le lit vidangé. Ce calcul purement hydrodynamique a permis de valider la faisabilité de l'envolement des particules de biomasse en fin de réaction de pyrolyse.

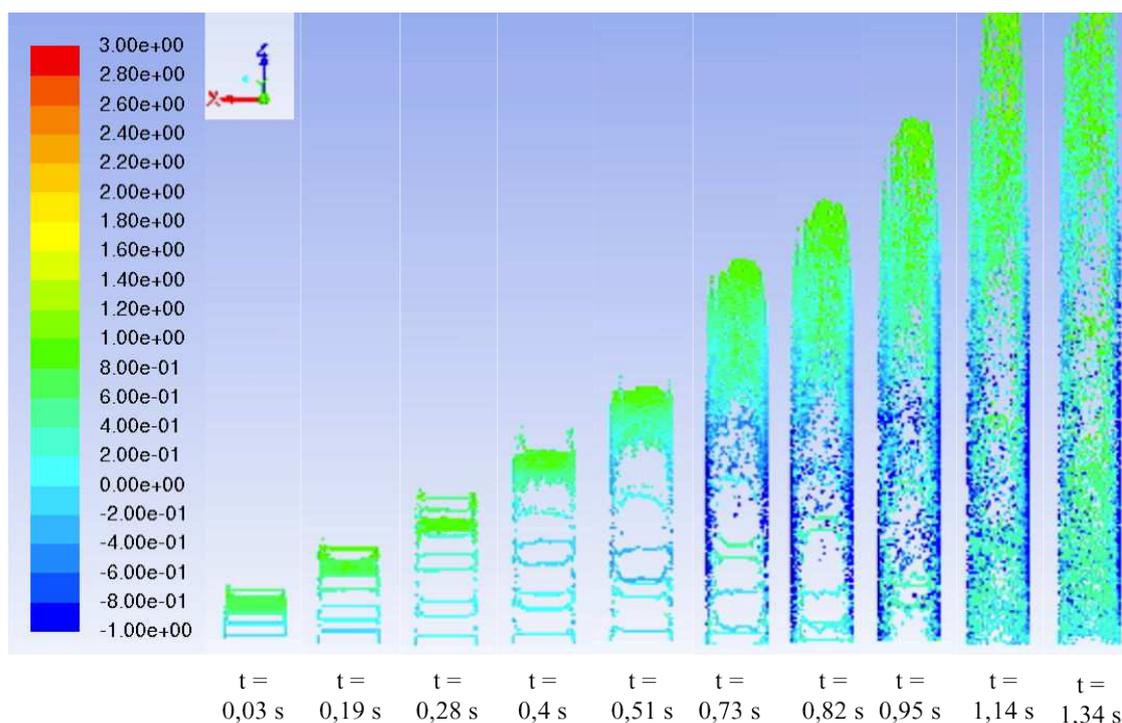


Figure 7.18 – Champ 2D des particules de charbon colorées par leurs vitesses verticales lors de la vidange du lit.

À présent que le point de fonctionnement de la simulation a été validé hydrodynamiquement, nous pouvons nous intéresser à la simulation du lit fluidisé réactif.

La Figure 7.19 montre l'évolution de la masse des particules de biomasse et des différentes espèces gazeuses au cours du temps dans le réacteur. À chaque seconde, une particule de biomasse est injectée provoquant une augmentation de la masse de biomasse totale. Dès son injection, la particule perd rapidement de la masse suite à la dévolatilisation flash. Entre 21 et 26 secondes, la masse du réacteur est quasi-constante avec des pics de variation d'environ 10 % entre chaque injection discontinue de particule de biomasse. Au-delà de 26 secondes la masse de biomasse rechute fortement. La simulation est donc dans un régime transitoire.

Au cours de la dévolatilisation, une part importante de la masse de la particule (80 % en fin de réaction) se transforme en gaz. La masse des différentes espèces gazeuses augmente par pic. Chaque pic de production de gaz se fait après une chute importante de la masse de biomasse dans le réacteur. Les gaz majoritairement produits dans le réacteur sont la vapeur d'eau, le CO et les goudrons, puis dans une proportion moins importante le  $\text{CH}_4$ , et enfin le  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ , le  $\text{C}_2\text{H}_2$  et le  $\text{C}_2\text{H}_4$ .

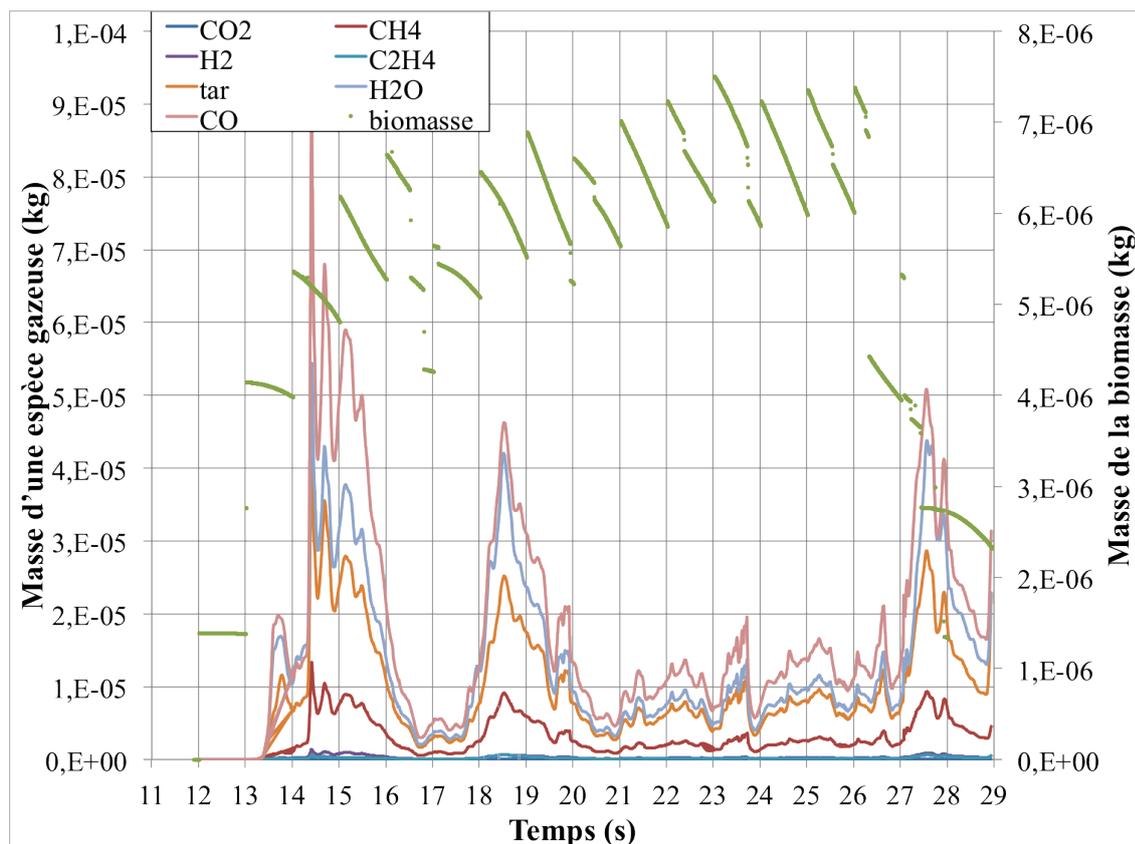
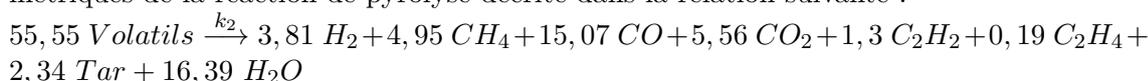


Figure 7.19 – Masse des particules de biomasse et des espèces gazeuses produites en fonction du temps lors de la réaction de pyrolyse.

Cette production massique est en accord avec les coefficients stoechiométriques retenus et les masses molaires des espèces. Il est à noter que la réaction de pyrolyse rapide choisie réalisée à une température relativement faible produit beaucoup de goudrons, ce qui est en accord avec les observations de la littérature [81].

Afin de vérifier notre bilan massique, nous nous sommes basés sur les coefficients stoechiométriques de la réaction de pyrolyse décrite dans la relation suivante :



C'est-à-dire que pour 55,55 mol de volatils, nous devrions retrouver en sortie 3,81 mol de H<sub>2</sub> par exemple. Donc, à partir des fractions massiques, nous pouvons déduire les quantités de matières produites en fin de réaction et les comparer à celles de la réaction décrite ci-dessus. Pour déduire ces quantités de matières, nous devons passer par plusieurs étapes de calcul :

- la première étape consiste à calculer la somme de toutes les fractions,  $x_{g,i}$ , d'une espèce gazeuse  $g$ , enregistrées au cours du temps (avec un pas de temps constant) pour en déduire la fraction massique totale,  $X_{g,tot}$  :

$$X_{g,tot} = \sum_{i=1}^N x_{g,i} \quad (7.10)$$

- la deuxième étape permet de déduire la fraction massique d'une espèce gazeuse ( $g$ ),  $XX_g$ , par rapport aux gaz produits au cours de la pyrolyse :

$$XX_g = \frac{X_{g,tot}}{\sum_{g=CO,CO_2,H_2,CH_4,C_2H_2,C_2H_4,H_2O} X_{g,tot}} \quad (7.11)$$

- à présent, nous avons la proportion de gaz obtenue à partir de tous les gaz produits, il faut maintenant ramener cette proportion à une quantité de matière, et ceci se fait par rapport à la quantité de matière injectée initialement ( $m_{ini} = n_b \cdot f_{v,0} \cdot m_{p,0}$  (avec  $n_b$  le nombre de particule de biomasse injectée dans le lit ;  $n_{ini} = \frac{m_{ini}}{\widehat{m}_{bois}}$ , avec  $\widehat{m}_{bois}$  la masse molaire du bois), qui constitue notre troisième étape :

$$n_g = XX_g \cdot \frac{m_{ini}}{\widehat{M}_g} \quad (7.12)$$

- enfin, en quatrième étape, pour retrouver le pourcentage massique de gaz créé, il suffit de diviser par la quantité de matière injectée initialement :

$$\nu_g(\times 100) = \frac{n_g}{n_{ini}} \cdot 100 \quad (7.13)$$

Ces résultats sont résumés dans le tableau qui suit 7.5.

Tableau 7.5 – Comparaison des résultats issus de simulations avec les données de réactions de pyrolyse : analyse basée sur la comparaison des coefficients stoechiométriques de la réaction de pyrolyse et la production de gaz en sortie du réacteur modélisé.

Entité	CO	H <sub>2</sub> O	Tar	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$X_{g,tot}$	0,001893	0,001388	0,001031	$2,01 \cdot 10^{-5}$	$3,18 \cdot 10^{-5}$	$3,26 \cdot 10^{-4}$	$1,12 \cdot 10^{-3}$	0,0001772
$XX_g$	0,316	0,231	0,172	0,0033	0,00531	0,0544	0,186	0,0296
$n_g$	0,000209	0,000238	$3,037 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-6}$	$4,91 \cdot 10^{-5}$	$6,30 \cdot 10^{-5}$	$7,85 \cdot 10^{-5}$	$2,11 \cdot 10^{-5}$
$\nu_g(\times 100)$	<b>27,12</b>	<b>30,92</b>	<b>3,93</b>	<b>0,28</b>	<b>6,37</b>	<b>8,16</b>	<b>10,18</b>	<b>2,73</b>
$\nu_{g,ini}$	15,07	16,39	2,34	0,19	3,81	4,95	5,56	1,3
$\frac{\nu_{g,ini}}{\nu_{bois}} \times 100$	<b>27,12</b>	<b>29,50</b>	<b>4,21</b>	<b>0,34</b>	<b>6,85</b>	<b>8,91</b>	<b>10,0</b>	<b>2,34</b>
écarts (%)	0,02	4,82	6,53	15,85	7,06	8,34	1,71	16,81

Dans le Tableau 7.5, les résultats mis en "gras" correspondent aux coefficients stoechiométriques ramenés à 100 moles de bois. En comparant les données issues de la simulation aux coefficients stoechiométriques de la réaction de pyrolyse, les résultats sont similaires. La valeur maximale des écarts relatifs obtenus est de 16,8 %, sachant que les quantités de gaz sont faibles, cela ne représente pas une différence importante. Les quantités de gaz produites au cours de simulation de pyrolyse en lit fluidisé correspondent donc bien aux quantités de matières attendues suivant les paramètres de réactions chimiques décrits. Les conditions de cinétiques chimiques sont donc correctement décrites par la simulation.

À présent, nous nous intéressons plus particulièrement aux phénomènes se produisant au sein du lit, et notamment liés à un pic de production de gaz entre 27 et 29 s de la Figure 7.19. Ce dégagement gazeux modifie l'hydrodynamique locale du lit fluidisé, dont les effets sont visibles dans la Figure 7.20 lors de pyrolyse dans le réacteur, en comparaison avec la Figure 7.21 présentant le lit de sable fluidisé sans réaction chimique. Les particules de sable sont colorées par leurs vitesses verticales.

En l'absence de réaction de dévolatilisation, le lit fluidisé est dans un régime classique de bullage avec des extrema de la vitesse verticale des particules de "media" qui ne dépassent pas  $1,5 \text{ m.s}^{-1}$ .

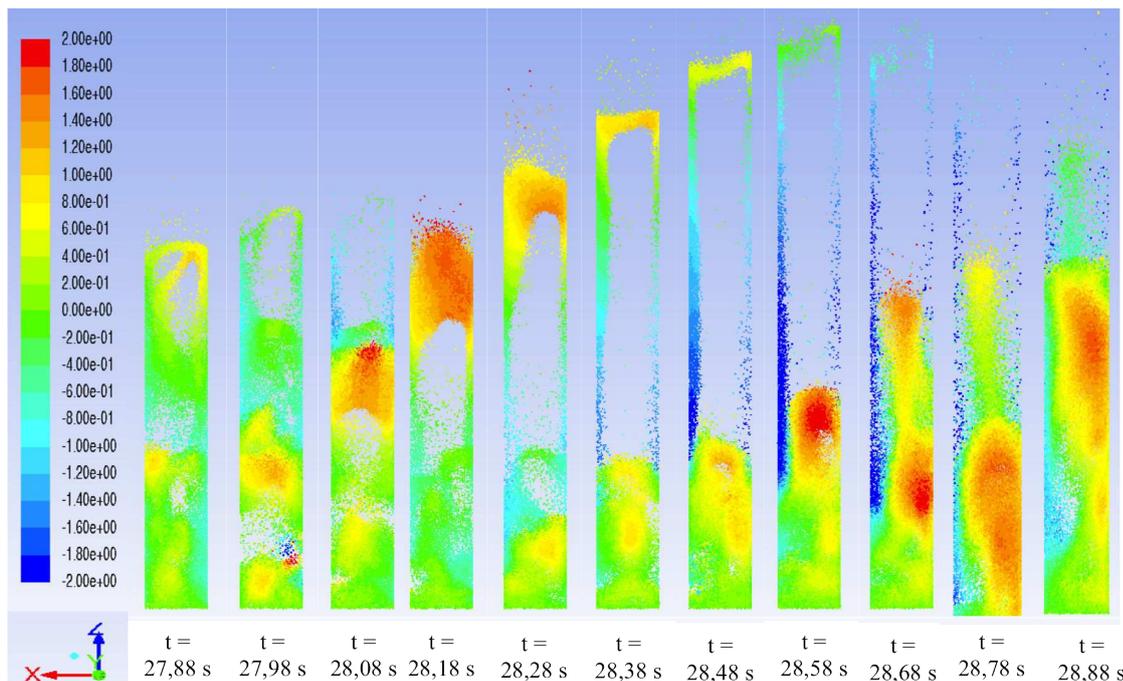


Figure 7.20 – Champ 2D de la vitesse verticale des particules de sable sur une tranche de lit de 1 cm d'épaisseur avec la réaction de pyrolyse.

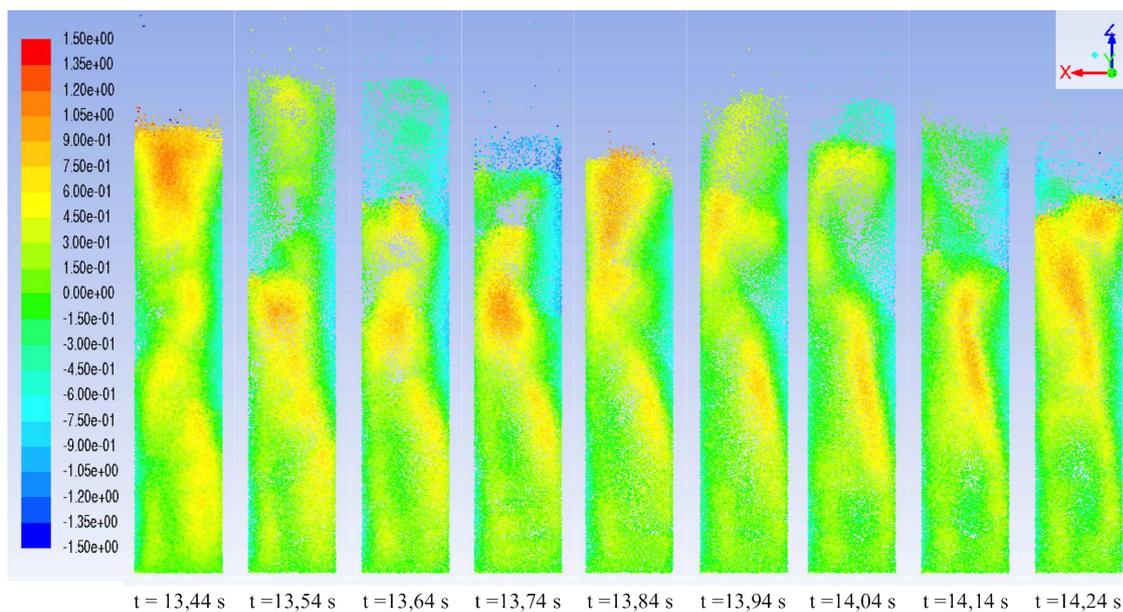


Figure 7.21 – Champ 2D de la vitesse verticale des particules sur une tranche de lit de 1 cm d'épaisseur sans la réaction de pyrolyse

Tandis que, dans le réacteur de pyrolyse, de très grosses bulles de gaz apparaissent au sein du lit et génèrent des vitesses importantes du "media" fluidisé jusqu'à  $2 \text{ m.s}^{-1}$ . De manière générale, les grosses bulles se forment entre en partie haute du lit. Les bulles créées ont des vitesses locales très importantes (Figure 7.22) jusqu'à 35 fois la vitesse minimale de fluidisation du "media". Ces vitesses maximales sont atteintes dans la zone de désengagement où les bulles éclatent.

### 7.3. Simulation de la pyrolyse en lit fluidisé dense

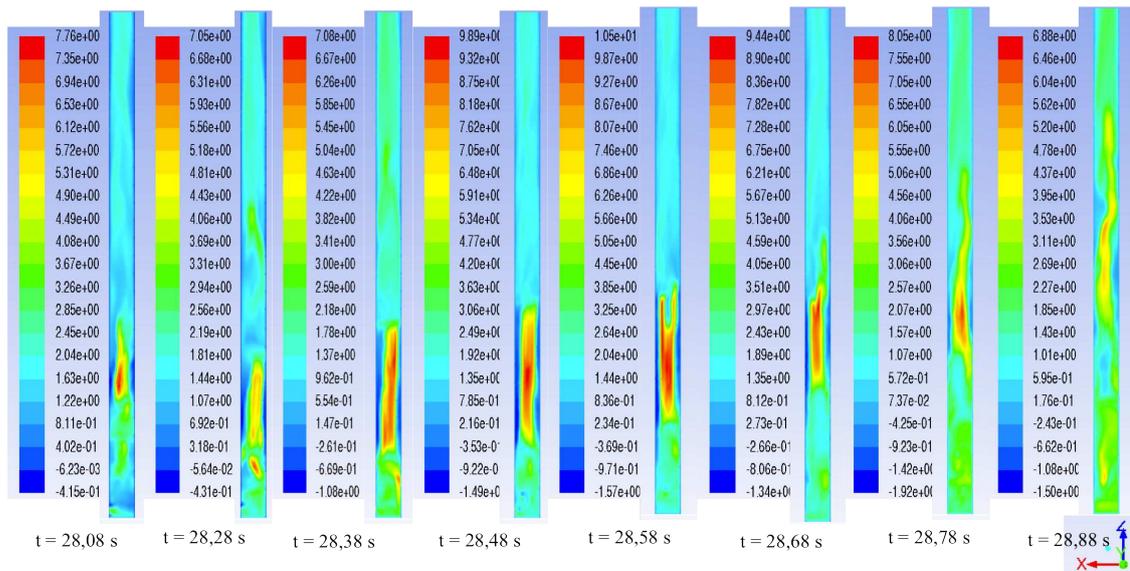


Figure 7.22 – Champ 2D de la vitesse verticale du gaz avec la réaction de pyrolyse.

La zone d'apparition de ces grosses bulles est à corrélérer avec le champ 2D de la fraction massique de  $\text{CO}_2$  décrit dans la Figure 7.23, liée au pic de dégagement gazeux de la Figure 7.19 entre 27 et 29 s. En effet, les endroits où les particules de biomasse réagissent, des bulles de gaz produites apparaissent et génèrent un apport de quantité de mouvement au sein du lit (zones d'augmentation de la vitesse de gaz dans la Figure 7.22 au-dessus des zones de production de  $\text{CO}_2$  dans la Figure 7.23), modifiant son hydrodynamique locale. Ce gaz est produit dans la partie haute du lit mais également en plus faible quantité dans le reste du réacteur où les particules de biomasse continuent de réagir lors de leurs envols.

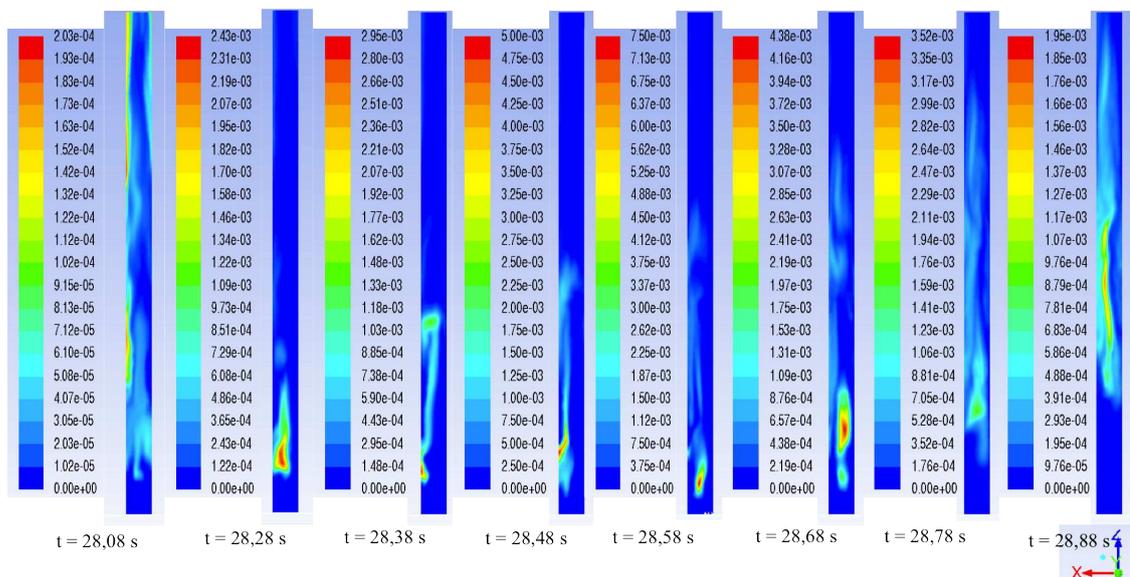


Figure 7.23 – Champ 2D de la fraction massique du dioxyde de carbone formé lors de la réaction de pyrolyse.

La croissance de ces bulles générées par la réaction engendre un phénomène de pistonnage au sein du lit comme le montre la Figure 7.24 de l'ensemble du réacteur.

Lorsque ces bulles éclatent à la surface du lit, elles projettent les particules très haut dans le réacteur à plus d'un mètre. Les particules projetées retombent en parois avec des vitesses négatives jusqu'à  $-2 \text{ m.s}^{-1}$ .

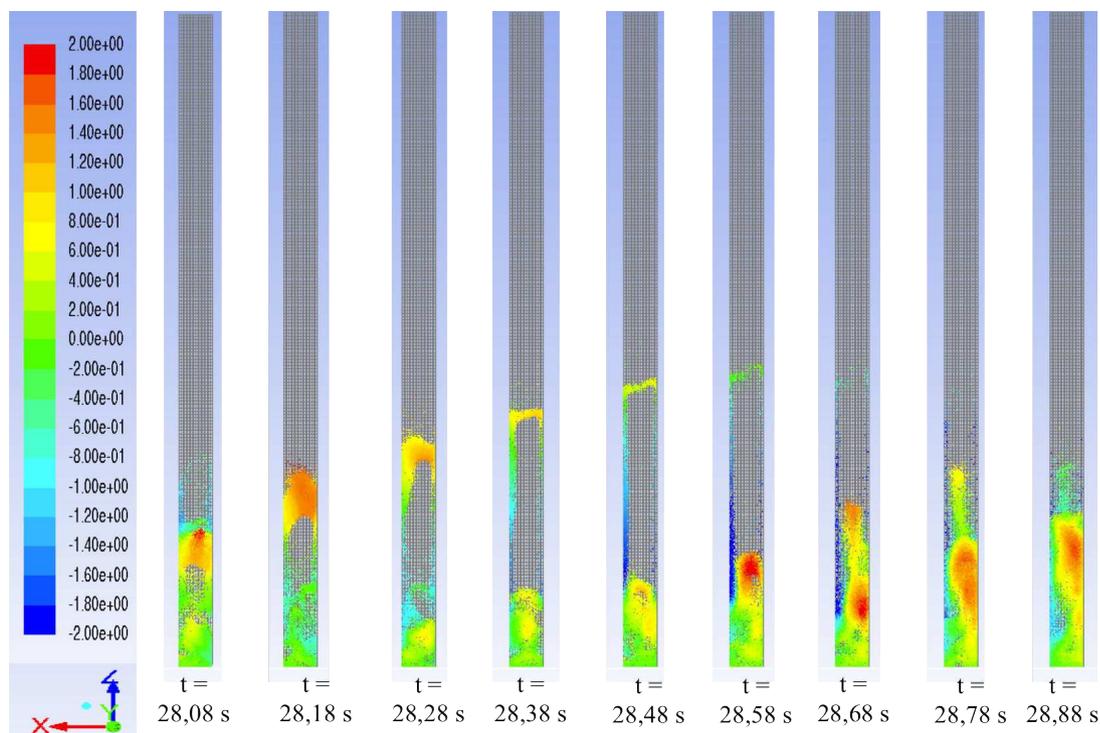


Figure 7.24 – Champ 2D de la vitesse verticale des particules sur une tranche de lit de 1 cm d'épaisseur avec la réaction de pyrolyse sur toute la colonne de fluidisation.

Les Figures 7.25 et 7.26 permettent de suivre au cours du temps le mouvement de particules de biomasse ainsi que leur masse volumique et leur diamètre.

Dès leur injection les particules de biomasse sont mises en mouvement dans le lit et réagissent. Sur les particules représentées, la masse volumique des particules de biomasse diminue de  $670 \text{ kg.m}^{-3}$  à  $160 \text{ kg.m}^{-3}$  et leur diamètre de 1,8 mm à 1,3 mm. La diminution de ces deux propriétés des particules de biomasse le long du réacteur permet leur élutriation du lit.

L'envol rapide des particules de biomasse lors de cette réaction montre qu'il sera essentiel de contrôler le temps de séjour des particules de biomasse pyrolysée en charbon dans un procédé avec sous tirage en continu. En effet, les quantités de gaz importantes produites augmentent de plus de 30 % les vitesses locales des particules de biomasse et accélèrent la cinétique d'élutriation des particules.

Nous pouvons donc conclure, que la réaction de pyrolyse modifie fortement l'hydrodynamique locale du lit, et devrait notamment perturber de manière importante le mélange et la ségrégation des particules de biomasse dans le lit.

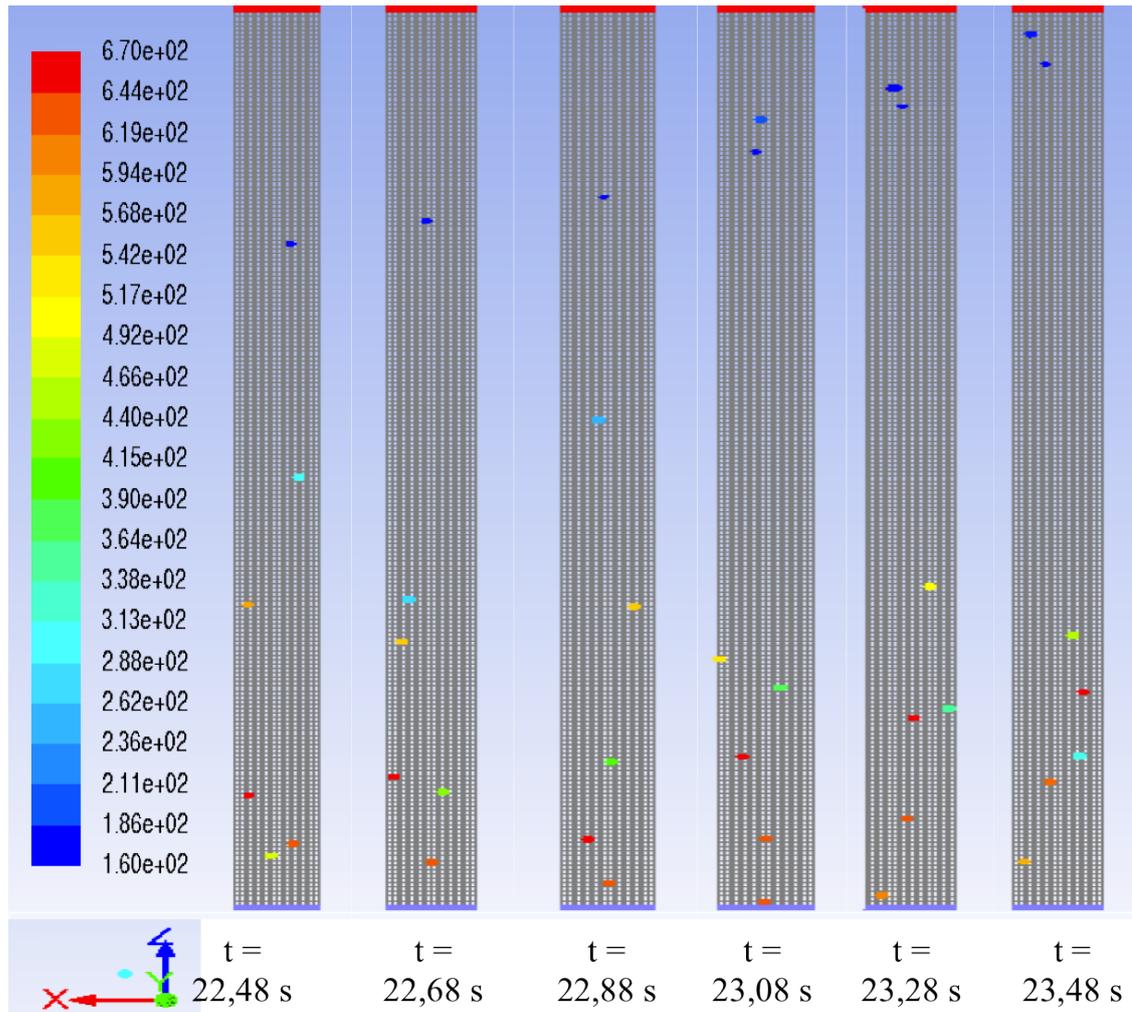


Figure 7.25 – Suivi de la masse volumique des particules de biomasse dans la colonne lors de la pyrolyse.

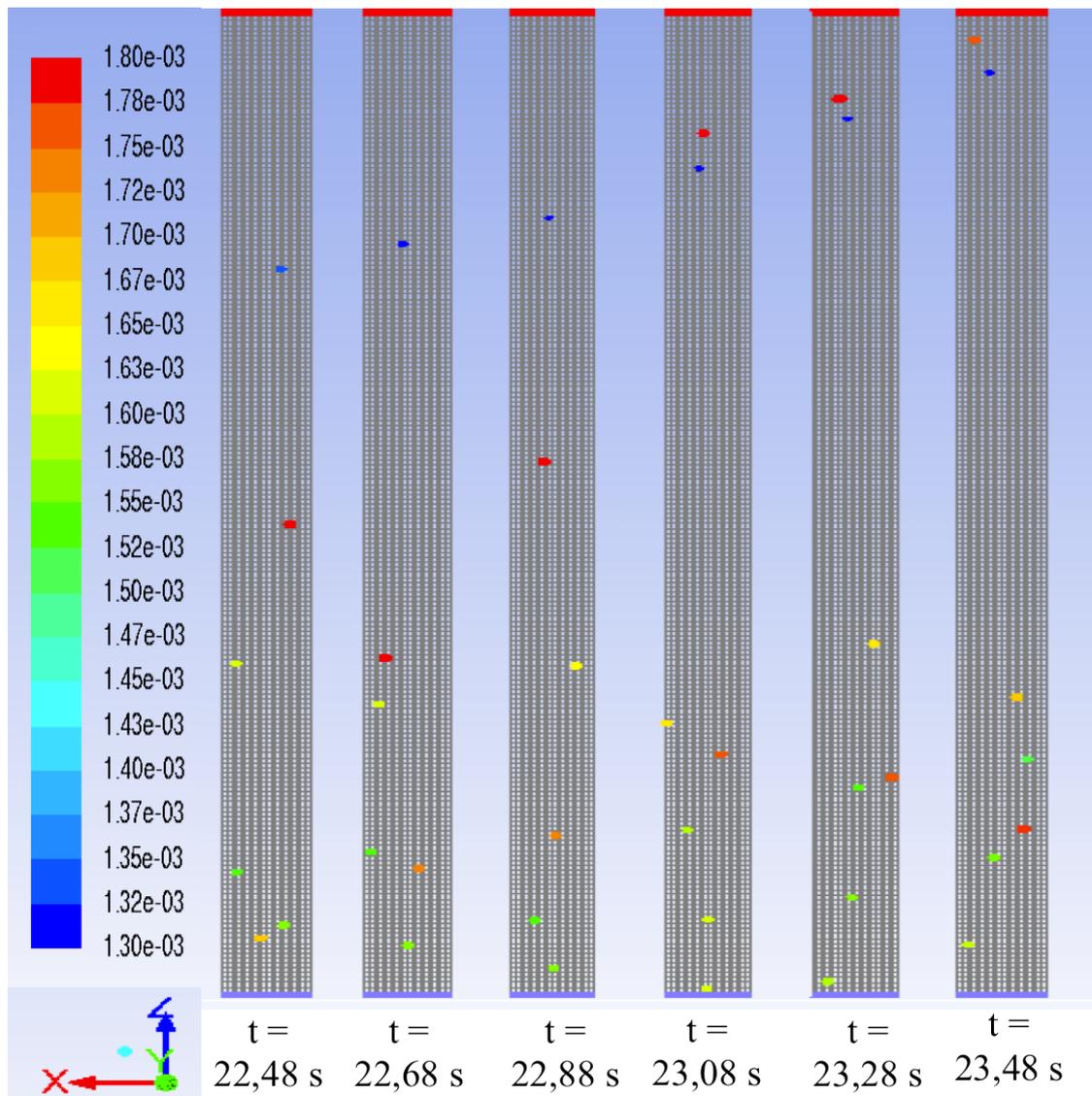


Figure 7.26 – Suivi du diamètre des particules de biomasse dans la colonne lors de la pyrolyse.

### 7.3.10 Conclusion

Dans cette section, nous avons fait une étude de faisabilité sur la simulation de la pyrolyse en lit fluidisé dense via l'approche DEM. Pour cela, nous avons mis en place un cas test en 3D, sur une colonne à base carrée de 10 cm de côté et 2 m de haut, avec une masse de lit de sable de 4 kg et une injection de biomasse en continu toutes les secondes.

Les données de cinétiques attribuées aux particules de biomasse sont celles obtenues expérimentalement, déterminées dans le chapitre 5. De plus, le couplage de transferts thermiques et de masses a été validé au préalable (voir Annexe D.1). Nous avons évalué le diamètre initial des particules de biomasse de 1,58 mm et une masse volumique de  $670 \text{ kg.m}^{-3}$ . En fin de pyrolyse, les particules atteignent une taille de 1 mm de diamètre et une masse volumique de  $160 \text{ kg.m}^{-3}$ . Celles-ci soient éluées en fin de pyrolyse (pour éviter l'accumulation de la biomasse dans le lit). Les particules de sables ont un diamètre de  $600 \mu\text{m}$  et sont fluidisées à  $5,7 u_{mf}$ .

Lors de cette simulation, nous avons vérifié que les particules de biomasse soient bien éluées en fin de réaction de pyrolyse, et également que le bilan massique de gaz produit corresponde bien aux données d'entrée décrivant la réaction chimique (bilan de quantité de matière lié aux coefficients stoechiométriques). Les résultats issus de la simulation sont donc cohérents. Ces particules, une fois éluées, ne participent plus à la réaction dans le lit et devront être séparées des gaz produits en sortie du réacteur. Il sera essentiel de contrôler le temps de séjour des particules de biomasse pyrolysées en charbon dans un procédé avec sous tirage en continu.

De plus, au travers de ces résultats, nous avons pu voir la forte influence de la réaction de pyrolyse sur la dynamique du lit. En effet, le dégagement gazeux produit par la dévolatilisation des particules de biomasse déstructure complètement la dynamique du lit qui passe d'un régime bullaire à un régime piston. Des bulles de très grosses tailles se forment, et, lorsqu'elles éclatent à la surface du lit, projettent les particules à des hauteurs importantes et augmentent fortement la TDH (Transport Disengagement Height : hauteur limite de désengagement). Il est donc important de pouvoir prédire ces interactions car elles modifient fortement le mélange et la ségrégation des particules de biomasse dans le lit. La simulation a également permis de localiser les zones réactives dans le lit.

## **Conclusion**

Au sein de ce chapitre a été décrite la méthodologie d'implantation de la réaction de pyrolyse dans la simulation d'un lit fluidisé au sein d'un réacteur de gazéification.

La méthode de validation a été entreprise pas à pas, et a tout d'abord permis de valider l'implantation des transferts thermiques convectifs, dans un lit par la réalisation d'un lit quasi-statique anisotherme. Le choix s'est porté sur un lit quasi-statique afin de comparer les résultats de la simulation à un modèle 1D développé prédisant l'évolution de la température du lit couche par couche.

Le deuxième cas a permis de valider le modèle cinétique de pyrolyse implanté à l'échelle de la particule, en simulant le comportement de cette particule lors de l'injection à très faible vitesse de diazote chaud. Dans cette simulation, la particule se réchauffe majoritairement par les transferts radiatifs. Cette étude a confirmé l'évolution décorrélée de la masse et de la masse volumique de la particule de biomasse en fonction du temps. De plus, les évolutions prédites des différents paramètres, tels que la température, la masse ou la masse volumique de la particule, sont en bon accord avec les mesures expérimentales.

Enfin dans la dernière partie, le réacteur de pyrolyse a été simulé dans son ensemble. La simulation numérique du lit fluidisé réactif couple l'hydrodynamique du mélange bi-solide biomasse et sable aux transferts thermiques et massiques dus à la réaction. La simulation locale du phénomène de dévolatilisation dans le lit fluidisé a montré la forte influence de la perte de masse de la particule sur les vitesses locales du gaz. Cette production importante de gaz génère de très grosses bulles qui lorsqu'elles arrivent à la surface du lit éclatent et projettent les particules à une hauteur importante et amplifient le phénomène d'élutriation. Il est donc primordial de contrôler le temps de séjour des particules de biomasse dans le réacteur pour un procédé fonctionnant avec un sous-tirage en continu, alimentant par exemple une zone exothermique.

Nous pouvons conclure de cette partie que le code de DEM est apte à coupler les différents modes de transferts et permet d'implanter aisément différentes cinétiques de réactions.

## Nomenclature

### Indices :

*p, part* : particule  
*f* : fluidisation  
*WY* : Wen and Yu  
*g* : gaz  
*ini* : initial  
*tot* : total  
*b, bio* : biomasse  
 0 : à  $t=0$  s  
*mf* : minimum de fluidisation

### Symboles grecs :

$\lambda$  : conductivité thermique [  $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ]  
 $\alpha$  : taux de présence, fraction volumique [ - ]  
 $\rho$  : masse volumique [  $\text{kg.m}^{-3}$  ]  
 $\mu$  : viscosité dynamique [  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ]

### Symboles romans :

*l* : longueur [ m ou mm ]  
*x, y, z* : variables de l'espace [ m ou mm ]  
*S* : surface [  $\text{m}^2$  ]  
*h* : coefficient de transfert thermique [  $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  ]  
*u* : vitesse [  $\text{m.s}^{-1}$  ]  
*Cp* : capacité thermique [  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ]  
*t* : temps [ s ]  
*F* : force [ N ]  
*E<sub>a</sub>* : énergie d'activation [  $\text{J.mol}^{-1}$  ]  
 $\widehat{M}$  : masse molaire [  $\text{g.mol}^{-1}$  ]  
*d* : diamètre [ m ou mm ]  
*C<sub>d</sub>* : coefficient de traînée [ - ]  
*Re* : nombre de Reynolds [ - ]  
*k* : constante de raideur, cinétique chimique [  $\text{N.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$  ]  
*g* : accélération de la pesanteur [  $\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$  ]  
*T* : température [ K ]  
*Pr* : nombre de Prandtl [ - ]  
*Ar* : nombre d'Archimède [ - ]  
*f<sub>v,0</sub>* : fraction de volatil initial [ - ]  
*R* : constante des gaz parfaits [  $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$  ]  
*n* : quantité de matière [ mol ]  
*m* : masse [ kg ]

$V$  : volume

[ m<sup>3</sup> ]



# Conclusion générale et perspectives

Les travaux de recherche menés durant cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire IUSTI et le groupe CNIM sur la gazéification de la biomasse. L'objectif de ces travaux a été de contribuer à la modélisation numérique de la pyrogazéification en lit fluidisé dense.

Cette thèse comporte deux volets : Le premier, numérique, concerne la modélisation de la gazéification en lit fluidisé dense; le second, expérimental, adresse le problème de la détermination des propriétés thermophysiques des particules de biomasse durant leur gazéification.

Au terme de ce manuscrit, nous rappelons les principaux développements et résultats obtenus au cours de la préparation de ma thèse concerne l'approche numérique, dont trois points sont à retenir :

- Nous avons d'abord réalisé un travail exploratoire pour le choix d'un modèle et d'un code de calcul apte à simuler la pyrogazéification en lit fluidisé dense où nous avons retenu la méthode des éléments discrets (DEM) et code de calcul Ansys Fluent. Ensuite, nous avons entrepris une étude fine du comportement hydrodynamique instationnaire de lits fluidisés denses composés d'une phase solide, constituée d'une classe puis deux classes de particules. Nous avons identifié les principaux paramètres d'influence par comparaison avec les données de la littérature et avec nos propres expériences. La comparaison de ces mesures expérimentales avec les prédictions du code a validé la dynamique de rebond des particules entre elles et le couplage de la phase dispersée avec la phase continue. Les paramètres numériques identifiés sont la taille du maillage, la loi de traînée, le coefficient de restitution lors d'un choc inélastique, la constante de raideur et le nombre de particules par paquet. La taille du maillage est essentielle pour décrire les phénomènes se produisant à petite échelle, qui ont une forte influence sur le comportement macroscopique du lit.
- Deux types de validations ont été mis en place pour l'étude d'un lit fluidisé dense. La première concerne un lit de particules monodisperses. Nous avons mis en évidence la forte influence de la taille du maillage sur la dynamique locale du lit (vitesse du gaz et des particules, et taux de présence). Ces simulations ont montré que le code était pleinement capable de décrire l'hydrodynamique d'un lit fluidisé dense avec des profils de vitesse de particules en accord avec les mesures expérimentales à condition de prendre un maillage adapté. Les simulations de ce lit fluidisé de laboratoire ont déjà fait apparaître un coût de calcul relativement important. Le deuxième type de validation a porté sur l'étude du mélange et de la ségrégation des particules de biomasse. Les résultats ont montré un relativement bon accord entre les profils de vitesse verticale des particules de biomasse mesurés et ceux prédits par la simulation. Toutefois, le code n'a pas permis de reproduire le comportement « flottable » de la biomasse (située en majorité dans la partie haute du lit). Les particules de biomasse sédimentent dans la partie basse du lit. Cet effet est probablement lié au nombre élevé de particules par paquet utilisé dans la simulation. Une analyse plus approfondie des collisions entre les particules de biomasse et de sable est nécessaire pour déterminer les jeux de paramètres adéquats pour rendre compte du comportement du lit.
- la modélisation en DEM d'un lit fluidisé dense et réactif en 3D instationnaire a été réalisée et analysée. La très forte influence des réactions sur le comportement global

du lit a été mise en évidence. Ce travail a permis de mieux cerner les potentialités et les limites de la méthode DEM pour l'application à la gazéification. L'utilisation de données d'entrée adaptées au modèle et déterminées à partir de nos expériences a démontré la faisabilité de l'utilisation de ce type de modèle pour la simulation de lits de grandes tailles.

Concernant l'expérimentation, nous avons réalisé une campagne d'essais pour étudier la dynamique de battement d'un lit fluidisé peu profond et obtenir des données de références nécessaires à la validation de la modélisation hydrodynamique instationnaire de lits denses. L'influence de la nature, de la taille des particules et de la masse introduite dans la colonne sur la fréquence de battement du lit a été réalisée.

En collaboration avec le laboratoire LERMAB, nous avons réalisé deux campagnes de mesures sur les réactions de pyrolyse et de gazéification avec pour objectif de déterminer un jeu de paramètres expérimentaux et un modèle de cinétiques chimiques afin d'alimenter le code de calcul DEM. Une méthode originale permettant de suivre l'évolution de la masse volumique de la particule au cours des réactions de pyrolyse a été mise en oeuvre. Cette méthode associant traitement d'images, à partir d'enregistrements vidéo de la particule au cours de la réaction, au suivi de son histoire thermique, a permis de déterminer l'évolution du volume de la particule en fonction de sa température. Cette méthode combinée à des mesures de variation de la masse de la particule de biomasse au cours du temps a donné accès à un modèle unique de loi d'évolution de la masse volumique d'une particule de biomasse réactive. Cette évolution semble dépendre uniquement de la température de la particule. Des mesures de la composition des gaz non condensables produits ainsi que de la masse des gaz condensables ont également été réalisées. Ces mesures ont permis d'évaluer les coefficients stoechiométriques et la cinétique chimique déterminée sous la forme d'une loi d'Arrhenius globale. Les résultats obtenus sur les différents types de pyrolyse lente et rapide sont en accord avec la littérature. La pyrolyse lente produit plus de condensable et de charbon que la pyrolyse rapide qui génère plus de gaz. Les expériences de gazéification à la vapeur d'eau ont montré le faible effet du type de pyrolyse subie par le charbon gazéifié. Le paramètre clef semble être la température finale de la pyrolyse.

Ce travail constitue la première étape de la mise en place de modèles détaillés permettant d'intégrer l'ensemble des phénomènes hydrodynamiques et thermochimiques représentatifs d'un processus de gazéification en lit fluidisé. Il suscite diverses perspectives d'un point de vue expérimental, avec la caractérisation des propriétés thermophysiques évolutives des particules lors de leur dégradation et la description adaptée au modèle DEM des cinétiques de réactions.

L'approche expérimentale que nous avons mise en place peut être étendue à plusieurs natures de biomasse et une étude systématique de l'influence de la forme et taille des particules sur l'évolution de la masse volumique ainsi que sur leur morphologie devrait permettre de générer une base de données nécessaires à la généralisation de l'approche DEM dans le contexte de la gazéification.

Au plan numérique, la faisabilité de simulation 3D instationnaire de lit fluidisé dense réactif permet, avec une meilleure compréhension des transferts de quantité de mouvement entre phases (sable et biomasse), d'envisager la simulation « directe » d'expériences de laboratoire, voire à moyen terme, d'installations industrielles.

La gazéification s'effectuant à 850 °C en lit fluidisé dense, les transferts radiatifs entre les espèces solides et gazeuses (milieux semi-transparents) devront être intégrés dans les

modèles. Ce point complexe, constitue un axe de développement spécifique compte tenu de la méconnaissance actuelle des propriétés de transferts effectifs à prendre en compte ainsi que des problématiques numériques associées au niveau de la formulation DEM.

En ce qui concerne les cinétiques chimiques, un modèle simple a été mise en place ; il mériterait d'être amélioré avec la prise en compte la réaction de gazéification et des diverses réactions de craquage et de reformage des goudrons qui se produisent dans le lit. Ce point nécessitera des actions associant la détermination expérimentale des grandeurs d'entrée et du développement des outils numériques pour simuler de « longues » durées de fonctionnement avec un coût informatique acceptable.

Enfin, le couplage des modèles avec des zones exothermiques de combustion devra être réalisé pour couvrir les différentes possibilités de design industriel de gazéifieur en lit fluidisé dense. La simulation devra permettre d'évaluer la nature de la biomasse convertie et sous-tirée du gazéifieur (suivant le procédé Repotec), ainsi que ses propriétés physiques (distribution granulométrique et masse volumique).

# Annexes



## Annexe A

# Méthodes et moyens expérimentaux : caractérisation des cinétiques de pyrolyse et de gazéification de la biomasse

De nombreuses techniques sont disponibles pour caractériser la conversion thermochimique de la biomasse. Certaines techniques donnent des informations sur une couche de particules d'autres sur une particule isolée. Les techniques traitant une particule isolée sont rares et souvent complexes à mettre en œuvre. Les techniques les plus classiques mesurent l'évolution au cours du temps de la masse d'un lot de particules, et la composition des gaz produits avec plus ou moins de précision notamment en fonction de la répartition entre condensables et incondensables.

Une description non exhaustive est réalisée ci-dessous afin d'expliquer le principe de fonctionnement et la mise en œuvre des techniques les plus classiques afin de mettre en évidence les avantages et les inconvénients de chacune.

## **A.1 Techniques d'analyse de conversion thermochimique pour la biomasse**

### **A.1.1 Analyses physiques et élémentaires**

L'analyse élémentaire pour les éléments carbone, hydrogène, azote et oxygène est régulièrement déterminée par la méthode classique d'oxydation totale (analyse de combustion) ou spectroscopie atomique d'échantillons de la biomasse avant et après le traitement thermo-chimique [86]. La société américaine, American Society of Testing and Materials (ASTM), a développé une instrumentation permettant de définir la composition atomique en C, H et N d'échantillons prélevés lors des réactions de pyrolyse ou autres [186]. Le pourcentage d'eau et la viscosité des produits liquides sont déterminés par la méthode volumique de Karl Fisher [88], et un viscosimètre capillaire ou rotatif [185], respectivement. Le pH du liquide de pyrolyse est mesuré par un analyseur d'ions prolongé ou un pH-mètre [86]. La densité est mesurée par densimètre numérique.

### **A.1.2 Les techniques de thermo-analyses**

Dans un thermo-analyseur, une balance mesure directement la perte de masse de la biomasse en fonction du temps. Le calorimètre intégré donne à la fois le flux de chaleur et la température de l'échantillon en fonction du temps.

Les techniques thermo-analytiques peuvent se faire par le biais des appareillages suivants : Analyse ThermoGravimétrique, Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC : Differential Scanning Calorimetry) et Analyse Thermique Différentielle (ATD : differential thermal analysis). Ces techniques de thermo-analyses sont utilisées pour étudier le comportement thermique de la biomasse et identifier les paramètres cinétiques de la réaction thermique [251]. Dans l'ATG, la vitesse de chauffe est programmée (plusieurs possibilités : soit en isotherme (température constante), soit en dynamique (différentes rampes de températures) [276, 320]) et se déroule en atmosphère inerte.

La DSC mesure les différences de quantités de chaleur nécessaires pour élever la température d'un échantillon en fonction de la température et permet d'accéder aux capacités calorifiques ( $C_p$ ), la transition de phase, et la température de transition vitreuse des matériaux de biomasse [162]. Ces méthodes de thermo-analyse fournissent des informations

précieuses sur la cinétique de pyrolyse, mais elles ne peuvent pas fournir des informations sur la nature de l'évolution des composants volatils. Ainsi, il est souhaitable d'utiliser ces méthodes en combinaison avec un outil qui peut identifier les composés volatils produits au cours de la réaction. Parmi ces appareils, l'ATG peut potentiellement être combinée avec d'autres outils d'analyse tel qu'un Chromatographe à Gaz (GC : Gas Chromatogram) [46], un Spectromètre de Masse (MS : Mass Spectrometer) [274] ou un spectromètre de type InfraRouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transform InfraRed spectrometer) [356].

### **A.1.3 Les techniques d'analyses chromatographiques**

Dans un chromatographe, l'échantillon disposé dans l'injecteur est traversé par le gaz porteur et est porté à une température appropriée à la volatilité de l'échantillon. Les quantités injectées peuvent varier de 0,2 à 5  $\mu\text{l}$ . Ensuite, une fois rendus volatils, les différents composés de l'échantillon vont être emportés par le gaz porteur (ou gaz vecteur) à travers la colonne et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire. À la sortie de la colonne, les composés rencontrent le détecteur qui évalue en continu.

La haute résolution obtenue par les colonnes capillaires tubulaires fait de la chromatographie en phase gazeuse une excellente technique pour déterminer la composition des échantillons gazeux. La chromatographie gazeuse peut être couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Cette association permet l'identification des composants dans des mélanges complexes.

Dans le but de mesurer la concentration volumique de produits gazeux, tels que  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ , la GC peut être couplée à un détecteur de conductivité thermique (GC-TCD). Cette technique analytique permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène liquide ou gazeuse.

La chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse (MDGC) [35, 128] peut être utilisée pour analyser les produits générés à partir de produits de pyrolyse de la biomasse. Pour la chromatographie en 2D (2D-GC), qui est la forme la plus simple de MDGC, une partie de l'effluent de la colonne GC primaire est commutée sur une colonne de GC secondaire de polarité différente pour une qualité de séparations de pointe. Par conséquent, plus de produits sont identifiés dans MDGC, par rapport à GC classique, grâce à une meilleure résolution des pics. Cette modification de la distribution des produits de pyrolyse peut être utilisée pour améliorer notre compréhension des mécanismes de formation des produits de pyrolyse.

Le grand avantage du GC-MS par rapport aux autres techniques est qu'il requiert de petites quantités d'échantillons et qu'il n'a besoin d'aucun prétraitement. Pour ces raisons, GC-MS a largement été appliqué pour analyser les produits de pyrolyse et il a été démontré que cette technique fournit des informations sur un large éventail de sujets associés aux études de pyrolyse de biomasse [274]. Cependant, la difficulté du GC-MS est la quantification absolue de la mesure des produits. Bien qu'il soit possible d'obtenir des résultats quantitatifs GC-MS en utilisant un étalon interne [222], elle représente une procédure assez complexe qui élimine les aspects les plus attrayants de GC-MS, avec la préparation d'échantillons minimal.

#### A.1.4 Les techniques infrarouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF (ou encore FTIR, de l'anglais Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux. La FTIR est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé.

Bien que la spectroscopie infrarouge soit basée sur l'absorption du rayonnement des molécules de l'échantillon à ces fréquences, la spectroscopie Raman détecte les changements dans la fréquence du rayonnement qui sont dues à la diffusion inélastique de photons incidents par les molécules de l'échantillon. Les deux méthodes fournissent des informations sur la surface des composés chimiques [302].

Le spectromètre infrarouge est un appareil permettant de faire un suivi cinétique des réactions. Il est tout à fait adapté à la caractérisation des principaux gaz de pyrolyse et à leur quantification dans le cas de la pyrolyse basse température. Il n'est cependant pas adapté à la quantification de l'hydrogène et des goudrons. C'est pourquoi d'autres appareils d'analyse sont nécessaires pour compléter le dispositif.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné. Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par une transformation de Fourier pour convertir les données brutes en réel résultat spectral.

Les spectroscopies de Vibration, d'infrarouge (IR), ou de Raman fournissent à la fois des informations vastes, détaillées, qualitatives et quantitatives sur une grande variété de systèmes moléculaires y compris les matériaux de la biomasse [68]. Par conséquent, ces techniques sont fréquemment utilisées pour l'analyse des produits de pyrolyse de biomasse.

La Transformée de Fourier par spectroscopie InfraRouge (FTIR) en combinaison avec un analyseur ThermoGravimétrique, TG-FTIR, est un outil d'analyse bien connu pour mesurer la composition des produits gazeux dégagés lors de la pyrolyse de la biomasse [356, 86, 262]. L'outil FTIR a également été utilisé en association avec des réacteurs de pyrolyse rapide [86] pour des analyses quantitatives [71]. On compte près de 20 espèces volatiles qui peuvent être détectées, y compris pour les goudrons :  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $COS$ ,  $SO_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $HCN$ ,  $NH_3$ , l'acide acétique, l'acétaldéhyde, l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol, le phénol, l'acétone, et lévoglucosane [356].

La matrice-isolation de la spectroscopie FTIR, équipée d'une buse hyperthermale [62], a été appliquée pour étudier les réactions au cours de la pyrolyse de la biomasse [126, 332]. Dans cette technique, les molécules sont puisées par un petit four tubulaire et les produits sont analysés par la matrice d'isolation. Le temps de séjour (10-100 $\mu$ s) et les températures élevées (jusqu'à 1500°C) de ces réacteurs représentent la solution idéale pour mesurer les produits initiaux, puis les réactions intermédiaires peuvent être identifiées et quantifiées. La combinaison de cette analyse technique avec photoionisation TOF-MS fournit un puissant moyen de mesure et une méthode unique pour la compréhension des échanges thermiques pendant les réactions chimiques de biomasse [126, 332].

La Spectroscopie FT-Raman est un outil puissant dans la compréhension des caractéristiques structurales des matériaux carbonés hautement désordonnés tel que le charbon

[196, 265]. Cette méthode semi-quantitative est particulièrement utile pour tracer les changements dans la structure du bois et charbon au cours de la pyrolyse et la gazéification. Les spectres Raman de matériaux carbonés très désordonnés sont beaucoup plus larges que ceux des matériaux de carbone ordonnés. Ce procédé a été mis en place à partir de matériaux carbonés hautement ordonnés, et ne peut pas être appliqué directement aux matériaux carbonés désordonnés en raison des chevauchements importants entre le G (graphite) et (D) les bandes défectueuses.

Pour obtenir des informations détaillées sur les structures du squelette carboné dans les matériaux désordonnés, il faut procéder à plusieurs ajustements des courbes des spectres de Raman obtenus par déconvolution. Cette procédure peut donner des informations sur la taille des cycles aromatiques, la nature des groupes de substitution, et les liaisons chimiques entre les différentes chaînes d'atomes de carbone dans les charbons. Pour la gazéification du charbon par vapeur d'eau, cette méthode a été utilisée pour révéler des changements drastiques dans la structure du charbon y compris la transformation des plus petits aux plus grands systèmes cycliques [196]. Un autre avantage important de la spectroscopie Raman est son insensibilité à l'eau. Ainsi, contrairement à la spectroscopie FTIR, les échantillons humides sont plus faciles à analyser.

#### **A.1.5 Les techniques NMR (Nuclear Magnetic Resonance)**

La résonance magnétique nucléaire désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire (par exemple H, C, F, P, Xe...), placés dans un champ magnétique. Lorsqu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique (radiofréquence), le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions, les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise, dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Ce phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide. Seuls les atomes dont les noyaux possèdent un moment magnétique donnent lieu au phénomène de résonance.

La spectroscopie NMR a été utilisée pour obtenir la structure chimique des matières de la biomasse et de leurs produits de pyrolyse, ainsi qu'un certain nombre de paramètres moléculaires importants tels que les ratios l'hydrogène par rapport au carbone total, aromatique et aliphatique, respectivement  $(H/C)_{tot}$ ,  $(H/C)_{ar}$ , et  $(H/C)_{al}$  [232, 230]. L'affectation des signaux est devenue possible grâce à la haute résolution du signal à partir des instruments modernes de la NMR et du développement de techniques multidimensionnelles. Cependant, il n'est pas toujours possible, ni même souhaitable de dissoudre les composants de la biomasse et de leurs produits de pyrolyse avant l'analyse. Dans de tels cas, la spectroscopie NMR à l'état solide peut être appliquée, bien que la résolution de cette technique est relativement faible en comparaison avec la solution NMR obtenue par spectroscopie [302, 345].

#### **A.1.6 Les techniques EPR (Electron Paramagnetic Resonance)**

La résonance paramagnétique électronique (EPR), résonance de spin électronique (ESR : Electron Spin Resonance) désigne la propriété de certains électrons à absorber, puis ré-émettre l'énergie d'un rayonnement électromagnétique lorsqu'ils sont placés dans un champ

magnétique. La spectroscopie est utilisée pour étudier les espèces chimiques qui ont un ou plusieurs électrons non appariés, comme les radicaux libres organiques et inorganiques ou les inorganiques complexes possédant un ion de métal de transition [345, 184]. Les concepts physiques de base de l'EPR sont analogues à ceux de NMR, sauf que ce sont les spins des électrons qui sont excités à la place des spins des noyaux atomiques. La plupart des molécules stables ont tous leurs électrons appariés, et donc la technique EPR est beaucoup moins utilisée de la méthode NMR. L'EPR est une méthode sensible et spécifique pour l'étude des radicaux formés lors des réactions chimiques et les réactions elles-mêmes [345, 32]. Elle permet de trouver la présence d'électrons non appariés dans les charbons de bois [184, 28, 32].

### **A.1.7 Les techniques microscopiques**

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'oeil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}^3$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

Les mêmes techniques microscopiques traditionnellement appliquées à l'étude de la morphologie et de l'ultrastructure du bois [164] peuvent aussi être utilisées pour étudier les charbons et les cendres. Les techniques d'analyse les plus couramment utilisées sont la microscopie optique (LM : Light Microscopy) [157], la microscopie électronique à balayage (SEM : Scanning Electron Microscopy) [131, 306], la microscopie électronique à balayage de l'environnement (ESEM : Environmental Scanning Electron Microscopy), La SEM couplée avec l'analyse par dispersion d'énergie des rayons X (SEM / EDX : Energy Dispersive X-ray) [46], la microscopie des électrons de transmission (TEM : Transmission Electron Microscopy) [164, 157], la diffraction des rayons X (XRD : X-ray diffraction) [265, 197], et la détection des neutrons aux petits angles de diffusion (SANS : Small-Angle Neutron Scattering) [125].

L'analyse au microscope optique peut être utilisée sur des sections de matériaux polies avant et après le traitement thermochimique [72]. La résolution traditionnelle spatiale est limitée par la limite de diffraction lumière dans le domaine du visible ( $> 200 \text{ nm}$ ) [72]. Toutefois, les développements récents dans les techniques d'imagerie à haute résolution telles que la microscopie optique stochastique de reconstruction (STORM) [180], ont permis de voir au-delà de cette limite. Néanmoins, une étude antérieure [306] montre que les méthodes microscopiques à lumière réfléchie de caractérisation morphologique et macroporosité des charbons ne parviennent pas à expliquer le transport de masse dans l'intervalle de combustion du charbon (de 0 à 30% en poids). Cela a encouragé des études plus détaillées à se développer, notamment la microscopie SEM comme moyen de compréhension du processus de combustion [306].

### **A.1.8 Mesure de l'eau par la méthode Karl-Fischer**

Bien que l'eau soit un composé détecté par le spectromètre IRTF, sa quantification est difficile avec ce type d'analyseur. La méthode de piégeage par barbotage dans du méthanol

à 0°C a été retenue. La mesure de la quantité d'eau produite est déduite du pourcentage molaire d'eau dans la solution de méthanol. Celui-ci ayant été déterminé par la méthode Karl-Fischer. La méthode est basée sur la réaction chimique suivante :  $I_2 + SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4 + 2HI$

Cette réaction est réalisée en milieu méthanol + base adéquate, solvants de l'iode et de l'anhydride sulfureux. Le titrage est suivi à l'aide d'une électrode de platine à deux pointes dont les pôles sont raccordés à une source de courant. La tension, mesurée sur la paire d'électrodes polarisées, sert de signal d'entrée au régulateur. Quand les dernières traces d'eau ont été titrées, la tension tombe pratiquement à zéro : les électrodes sont dépolarisées par l'iode présent maintenant dans la solution. Le faible courant électrique oxyde l'iode sur une électrode et réduit la même quantité d'iodure sur l'autre électrode.



## Annexe B

# La fluidisation gaz-solides : système physique

La fluidisation est une opération qui consiste à mettre en suspension des particules solides de masses volumiques non négligeables sous l'action d'un flux gazeux ou liquide (dans le sens opposé à la gravité). L'écoulement diphasique ainsi créé présente une instabilité naturelle qui donne lieu à une dynamique complexe.

Un lit fluidisé est constitué d'un ensemble de grains contenus dans une colonne, généralement de forme cylindrique, verticale. Les particules sont supportées en partie basse par un distributeur (fritté ou plaques perforées), et mises en mouvement (on parle de fluidisation) par l'écoulement vertical d'un fluide. Les conditions de fluidisation dépendent fortement des propriétés physiques des phases fluide-solide. D'autres éléments comme les dimensions de l'enceinte ainsi que la géométrie du distributeur sont aussi susceptibles d'agir sur le comportement des deux phases.

On essaie naturellement de décrire le comportement du mélange au moyen de régime d'écoulement en se basant sur des caractéristiques particulières et plus ou moins bien distinctes selon un certain nombre de paramètres : propriétés physiques de la phase solide, débit de la phase fluide, dimensions de la colonne de fluidisation, etc.. Le comportement hydrodynamique de cet écoulement diphasique va bien entendu jouer directement sur les performances du réacteur à lit fluidisé. Avec le développement des instrumentations de calculs, les chercheurs se sont alors tournés vers l'outil numérique afin de l'utiliser dans le cadre de problèmes plus fondamentaux. Une meilleure compréhension des phénomènes permet aux réacteurs à lits fluidisés (en particulier les systèmes gaz-solides) d'être aujourd'hui largement utilisés dans de nombreux procédés industriels tels que la combustion, la gazéification, le craquage catalytique et la calcination.

## B.1 Les régimes de fluidisation

Suivant Helland (2000) [165], les conditions opératoires du système ainsi que les propriétés des particules et du fluide permettent de caractériser l'état de fluidisation du lit étudié. Les paramètres principaux influant sur la dynamique d'un lit fluidisé sont : la vitesse apparente du fluide, la taille du lit ou du réacteur, la quantité de solides dans la colonne, le type de distributeur, les propriétés de la phase solide (masse volumique, diamètre, facteur de forme, paramètres de collisions etc.), les propriétés de la phase fluide (masse volumique, viscosité etc.).

Le schéma ci-dessous présente différents types de comportement des solides en fonction de la vitesse apparente du fluide (Figure B.1).

### B.1.1 Le lit fixe

L'empilement des couches de solides est assimilé à un milieu poreux, traversé par l'écoulement de fluide. Lorsque l'écoulement de fluide sort du distributeur, il entre en contact avec une première couche de particules. Si le débit du fluide est faible (au-dessous de la vitesse minimale de fluidisation  $u_{mf}$ ), il pénètre à travers le lit dans les interstices compris entre les particules (voir image (a) en Figure B.1). Les particules restent immobiles, le lit est donc "fixe". Si le débit est suffisant pour atteindre une perte de charge, due à la friction entre les deux phases égale au poids du lit, une augmentation du débit tendra alors à soulever le lit (voir image (b) en Figure B.1). On a alors atteint la vitesse apparente minimale de fluidisation  $u_{mf}$ .

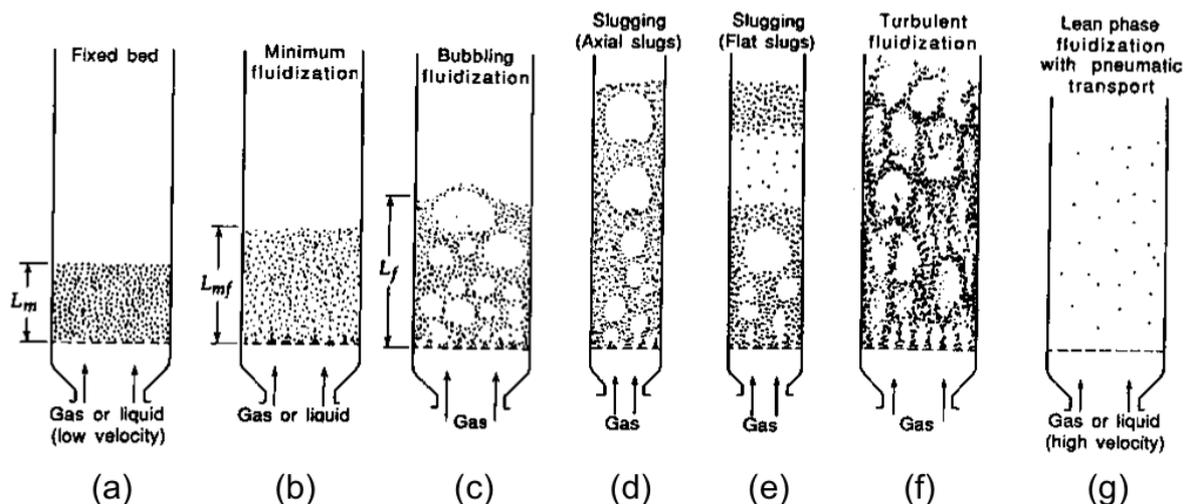


Figure B.1 – Les différents régimes de fluidisation [150]. En (a) : lit fixe, avec une vitesse de fluidisation inférieure à la vitesse minimale de fluidisation,  $u_{mf}$  ; en (b) : lit expansé avec un gaz entrant à  $u_{mf}$  ; en (c) : lit fluidisé en régime bullaire, vitesse de fluidisation supérieure à  $u_{mf}$  ; en (d) : lit fluidisé en régime à "bouchons" avec des bulles atteignant la largeur de la colonne le long de l'axe central ; en (e) : lit fluidisé en régime à "bouchons" avec des bulles plates atteignant la largeur de la colonne ; en (f) : lit fluidisé en régime turbulent ; en (g) : lit emporté en régime pneumatique.

### B.1.2 Le lit fluidisé et ses régimes

#### *Mise en fluidisation du lit*

La détermination de la vitesse minimale de fluidisation,  $u_{mf}$ , peut s'effectuer à partir de la loi de perte de charge à la transition entre un lit fixe et un lit fluidisé. En 1952, Ergun propose sur la base d'une loi d'écoulement de type Forchheimer, une corrélation robuste entre les paramètres morphologiques du poreux et les paramètres de l'écoulement  $K$  et  $\beta$  (qui correspondent respectivement aux coefficients devant les parties linéaires et quadratiques) [113] :

$$\frac{dP}{dZ} = 150 \frac{(1 - \varepsilon)^2 \mu_f}{\varepsilon^3 d_p^2} u_f + 1,75 \frac{(1 - \varepsilon) \rho_f}{\varepsilon^3 d_p} u_f^2 \quad (\text{B.1})$$

Avec  $P$  la pression en Pa,  $Z$  la position verticale en m,  $\varepsilon$  la porosité ou taux de vide,  $\mu_f$  la viscosité dynamique du fluide en  $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ,  $u_f$  la vitesse du fluide en  $\text{m.s}^{-1}$ ,  $\rho_f$  la masse volumique du fluide en  $\text{kg.m}^{-3}$  et  $d_p$  le diamètre des particules en m. Au minimum de fluidisation, cette perte de charge linéique du gaz due aux effets visqueux et inertiels, est égale à la perte de charge du gaz par unité de longueur gravitaire initiée par le poids apparent du lit (voir image (b) en Figure B.1) :

$$\frac{\Delta P}{\Delta Z} = (1 - \varepsilon)(\rho_p - \rho_f)g \quad (\text{B.2})$$

L'expression de la vitesse minimale de fluidisation est déduite de l'égalité des relations (B.1) et (B.2). On aboutit ainsi à une relation qui relie le nombre de Reynolds au nombre d'Archimède :

$$Re_{mf} = [(1134 + 0,0408Ar)^{1/2} - 33,67] \quad (\text{B.3})$$

Avec l'augmentation de la vitesse apparente du fluide, il y a une légère expansion du lit. C'est le lit particulaire : le système est homogène, sans bulles. L'expansion stable dans les systèmes gazeux dépend des forces interparticulaires dans le lit, qui ont un effet stabilisant sur le système [280, 323].

Le régime de bullage ("bubbling bed" ou lit fluidisé dense)

En augmentant la vitesse de fluidisation au delà de la vitesse minimale de bullage,  $u_{mb}$ , la couche fluidisée présente l'apparence d'un liquide en ébullition (voir image (c) en Figure B.1). La vitesse minimale de bullage, au point de l'expansion maximale stable du lit, peut être estimée par la corrélation de Abrahamsen et Geldart [10] valable pour des particules sphériques si  $u_{mb} > u_{mf}$  :

$$u_{mb} = 2,07 \cdot \exp(0,716) \left( \frac{d_p \rho_f^{0,06}}{\mu_f^{0,347}} \right) \quad (\text{B.4})$$

Dans le cas contraire ( $u_{mb} < u_{mf}$ ), la vitesse minimale de bullage est égale à la vitesse minimale de fluidisation. Les bulles commencent à se former au seuil de fluidisation. Le lit est caractérisé par la présence de deux phases : une phase d'émulsion, c'est-à-dire une phase dense gaz/solide dans laquelle la porosité est sensiblement la même qu'au minimum de fluidisation et une phase de bulles ascendantes, dépourvues de solides, qui viennent éclater à la surface du lit. C'est le régime de bullage, la perte de charge à travers le lit reste constante et équilibre le poids des solides fluidisés. Une partie des particules est entraînée vers le haut par le fluide lors de l'éruption des bulles. La porosité globale, la taille des bulles et l'entraînement des solides augmentent progressivement avec la vitesse de fluidisation.

Svensson et al. [313] ont caractérisé différents types de bullage dépendant de type de distributeur. Le régime de bullage simple est observé lorsque la perte de charge du distributeur est négligeable devant la perte de charge du lit, donc l'entrée du fluide est déterminée par le mouvement oscillant propre au lit. En augmentant les pertes de charge au niveau du distributeur, la vitesse d'injection devient plus uniforme (le mouvement du lit perturbe peu le fluide au niveau du distributeur), dont on observe un régime avec des bulles plus petites et plus fréquentes.

Les bulles de gaz se forment au niveau du distributeur (plaque perforée ou poreux) et grossissent par coalescence le long de la zone dense du lit fluidisé, jusqu'à atteindre une taille maximale. Lorsque ces bulles atteignent à la surface du lit, elles éclatent et projettent les particules sur les parois. Dans cette zone de désengagement, appelée "freeboard", une partie des particules projetée est éluée. Au-delà d'une certaine distance de la surface du lit, appelée hauteur limite de désengagement ou TDH, le flux de particules entraînées devient indépendant de la hauteur. La zone de désengagement est essentielle dans le dimensionnement d'un lit fluidisé industriel car elle doit être suffisamment importante pour permettre aux particules entraînées de retomber dans le lit mais elle permet également aux réactions en phase diluée de se produire.

Le régime à bouchon ("slugging" ou pistonage)

A partir de la vitesse minimale de bullage,  $u_{mb}$ , des instabilités se produisent dans le lit et se manifestent par la formation de bulles au bas de la colonne qui circulent le long du lit. Plus on augmente la vitesse du gaz, plus on crée des bulles qui, le long de leur progression

à travers le lit, vont avoir tendance à coalescer, engendrant ainsi la création de plus grosses bulles. Si la hauteur du lit est importante en comparaison de la largeur de la colonne, le diamètre des bulles peut atteindre celui de la colonne (voir images (d) et (e) en Figure B.1), on va avoir alors la création d'un régime en bouchon ("slugging regime") entraînant une discontinuité dans l'écoulement des particules. Ce type d'écoulement est en général à éviter car il diminue la surface de contact entre le gaz et les particules et il peut aussi mettre en cause l'intégrité mécanique de la colonne de fluidisation. Ce régime se développe si les trois conditions suivantes existent :

- le diamètre stable maximal de la bulle,  $(d_{eq})_{max} = 2u_t^2/g$  [161], est supérieur de  $0,6 \cdot D$ , où  $D$  est le diamètre de l'enceinte ;
- la vitesse du fluide est suffisamment élevée ;
- le lit est suffisamment profond.

### Le régime de transition

L'amplitude des fluctuations de pression due à l'éclatement des bulles ou des pistons à la surface du lit augmente avec la vitesse apparente d'entrée du fluide. Cette amplitude atteint sa valeur maximale à une valeur critique,  $u_c$ , définie comme la transition d'un régime piston vers un régime turbulent. Pour des vitesses du fluide supérieures, l'amplitude des fluctuations de pression diminue. Cette diminution d'amplitude est due à la formation de canaux gazeux lors d'une déstabilisation du mouvement régulier du lit. Ces canaux traversent entièrement le lit, et entraînent une réduction de la résistance du lit (voir Figure B.2).

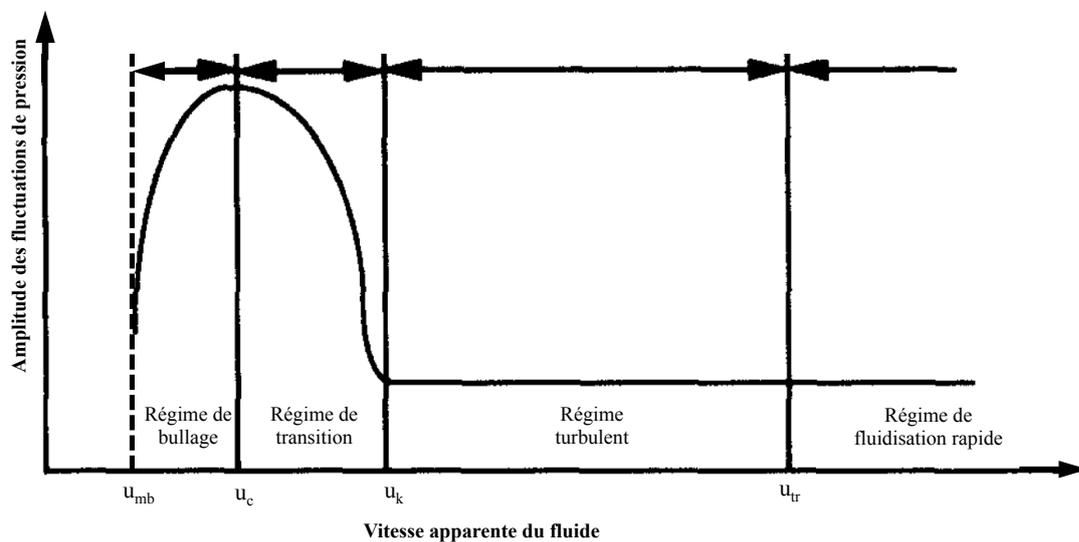


Figure B.2 – L'amplitude des fluctuations de pression dans un lit fluidisé en fonction de la vitesse apparente du gaz [23].

### B.1.3 Le lit fluidisé circulant et ses régimes

Quand la vitesse apparente du fluide se trouve supérieure à la vitesse terminale de chute d'une particule isolée,  $u_t$ , on observe une brutale augmentation du débit de solide entraîné

le long du réacteur. Ce type de lit est structuré en différentes zones : une zone intermédiaire dite "splash" zone, où les bulles éclatent, une zone de désengagement et une zone de transport, plus diluée en particules appelée "freeboard". Une partie importante des particules dans le coeur du réacteur rentrent dans la zone annulaire près de la paroi afin de retomber vers le bas, ce qui conduit à une recirculation interne des particules. C'est le lit fluidisé circulant, qui inclut le régime turbulent de fluidisation rapide (voir Figure B.2).

Le régime turbulent

Au-delà de la vitesse  $u_k$ , décrivant la fin du régime de transition et le passage au régime turbulent, l'augmentation de la vitesse n'entraîne plus de variation de l'amplitude des fluctuations de pression (voir Figure B.2). C'est le début du régime turbulent [278]. Il est caractérisé par un état chaotique du comportement du lit en termes de tailles et de formes de bulles (voir image (f) en Figure B.1). Kehoe et Davidson [195] ont décrit le régime turbulent comme un état où les bulles coalescent en permanence conduisant à des passages préférentiels du fluide en forme de "zigzags" à travers le lit.

Le régime de fluidisation rapide

C'est un régime d'écoulement où une région dense en bas du lit co-existe avec une région diluée dans la partie supérieure de la colonne. Yerushalmi et Cankurt [358] ont mis en évidence l'existence d'une plage de fonctionnement à partir de la vitesse de transport,  $u_{tr}$ , pour laquelle une modification de la quantité de solide en circulation modifie peu la répartition de la porosité dans le réacteur. Par contre, elle entraîne une variation importante de la vitesse de glissement fluide-particule (voir Figure B.3).

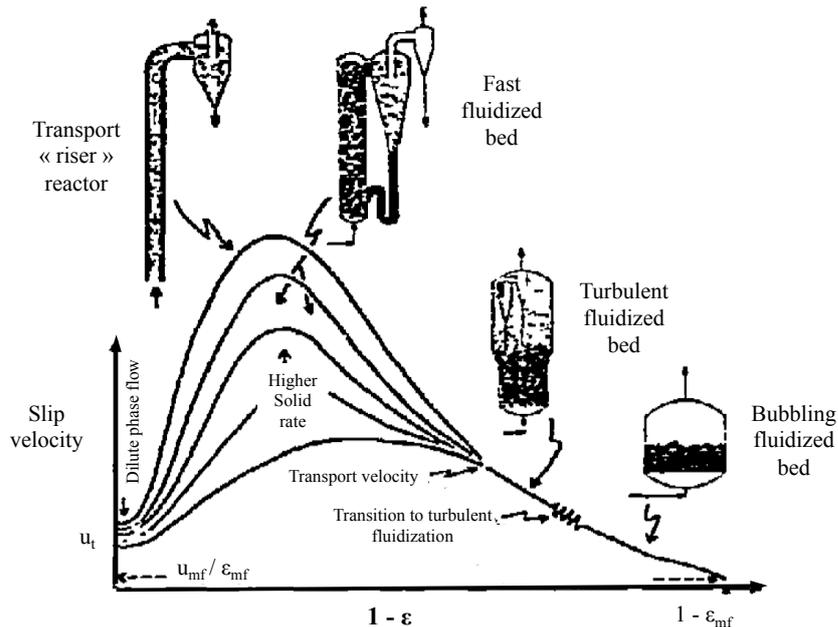


Figure B.3 – La vitesse de glissement en fonction de la porosité pour différentes configurations [358].

Ce régime est caractérisé par une concentration de solide relativement grande avec formation de "clusters" et un phénomène de « back mixing » (rétromélange par retour des solides) intensif.

Le régime pneumatique

Dans ce régime, le lit est caractérisé par une faible concentration où les particules sont

entièrement suspendues dans le gaz avec l'absence du phénomène de retour de particules en paroi "back mixing". C'est l'ultime régime de fluidisation rencontré lors de l'augmentation de la vitesse du fluide. Les solides sont transportés verticalement à une vitesse proche de celle du fluide avec une vitesse de glissement égale à la vitesse terminale (voir image (g) en Figure B.1 et Figure B.3). On caractérise souvent ce régime par un écoulement diphasique fluide-particules en phase diluée. La concentration axiale des particules dans l'enceinte varie fortement suivant le régime de fluidisation.

Chaque régime présente un profil bien distinct de concentration en solide (voir Figure B.4).

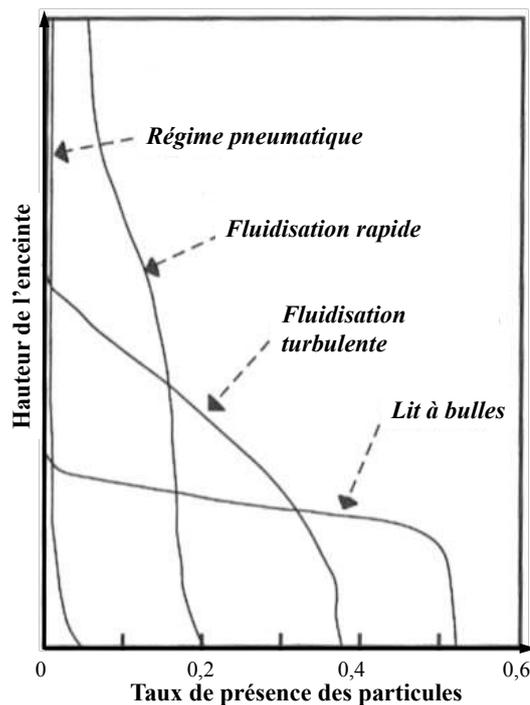


Figure B.4 – La concentration axiale des particules dans l'enceinte en fonction de la hauteur de l'enceinte [208].

On peut donc caractériser un comportement de lit fluidisé en fonction de la concentration de solide au travers du réacteur. Ce qui signifie que pour une même masse de lit, les comportements dynamiques peuvent différer suivant la hauteur de lit obtenue, régie elle-même par la vitesse de fluidisation en entrée du lit.

Cette concentration fait donc partie des critères permettant d'évaluer le régime d'un lit de particules mises en mouvement par un débit entrant de gaz.

## B.2 La classification des poudres (Geldart 1973)

La fluidisation dans les systèmes gaz-solides dépend en grande partie du type de poudres employées. Geldart (1973) [135] a été le premier à classifier le comportement des solides fluidisés par les gaz en quatre groupes clairement identifiables (voir Figure B.6), caractérisés par :

- La différence de masse volumique entre les particules et le gaz,  $(\rho_p - \rho_f)$ ,
- le diamètre moyen des particules,  $d_p$ .

Compte tenu des fortes différences de masse volumique qui existent entre les solides divisés et les gaz, il est souvent difficile d'obtenir un lit homogène, et, à débit gazeux croissant, il y a apparition de poches de gaz (bulles), celles-ci remontant à travers le milieu fluidisé. La fluidisation n'est pas réalisable avec n'importe quelle poudre, et le gaz peut traverser la couche pulvérulente sans la fluidiser, en suivant des chemins préférentiels ou en formant des poches éruptives aléatoires. Les différents groupes, sont les suivants :

- Groupe C : ce groupe correspond aux particules cohésives (poudres très fines de diamètres inférieurs à  $10 \mu\text{m}$ , exemple : la farine). La fluidisation de telles particules est très difficile, les forces inter-particulaire, de type Van der Waals, sont plus importantes que celles de gravité ou de traînée. Ces forces d'interaction de surface sont de type attractives (Van der Waals, électrostatique) ou mécaniques (ponts solides, ponts liquides). Les lits constitués de ces poudres sont le siège de pistonnage dans les lits de petite section droite ou de « renardage », dans les lits de grande section (voir Figure B.5).

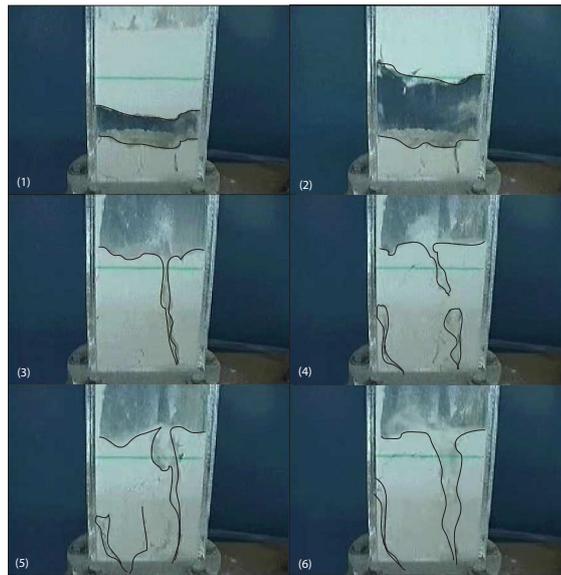


Figure B.5 – Photographies d'un lit de particules dites cohésives, difficilement fluidisables (apparition de canaux) [53].

- Groupe A : particules de très petites tailles ou ayant une faible masse volumique ( $< 1,4 \text{ g.cm}^{-3}$ ). La fluidisation des particules appartenant à ce groupe est aisée avec de faibles vitesses du gaz. Ces poudres s'expansent fortement et la vitesse de gaz, correspondant à l'apparition de bulles, y est supérieure à la vitesse minimale de fluidisation, de sorte qu'elles peuvent être fluidisées de manière homogène, ou particulière. Après l'apparition de bullage, à débit gazeux croissant, on passe en régime de fluidisation hétérogène, ou agrégative, le milieu étant alors traversé de bulles de petite dimension ( $< 4 \text{ cm}$ ), entraînant une agitation du milieu de type convective. Les poudres FCC (Fluid Catalytic Cracking) sont représentatives de ce groupe.

- Groupe B : grains de sable, ou bien solides ayant un diamètre compris entre  $80 \mu\text{m} < d_p < 100 \mu\text{m}$  avec une densité comprise entre  $1,4 \text{ g.cm}^{-3} < \rho_p < 4 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ce type de solide divisé se fluidise de manière hétérogène dès la vitesse minimale de fluidisation, et l'expansion du lit est limitée, avec peu de convection des solides, leur agitation étant alors liée au mouvement ascendant des bulles qui coalescent entre elles, avant de venir éclater à la surface du lit.
- Groupe D : grosses particules ou particules très denses. Des lits de telles particules sont très difficiles à fluidiser. Leur vitesse minimale de fluidisation est élevée, et le courant gazeux y pénètre sous forme de jets (lit geyser / spouted bed), avec explosion de bulles en surface haute du lit. Les particules ont un mouvement erratique donnant naissance à de grosses explosions de bulles de gaz et à la formation dans le lit de canaux ou chemins préférentiels. Les grains de café font, par exemple, partie de ce groupe.

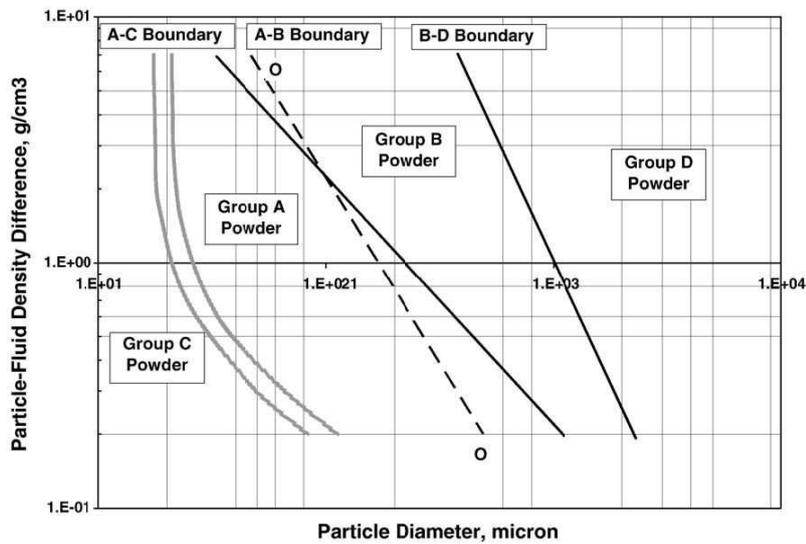


Figure B.6 – La classification des poudres suivant Geldart (1973) [135].

Cette classification des poudres est largement répandue et est devenue depuis sa parution une référence pour la communauté scientifique des milieux granulaires. Ainsi, pour des particules de tailles et de masses volumiques connues, il est possible de « prévoir » le comportement de la phase solide et le type de fluidisation gaz-solide obtenue (voir Figure B.7).

### B.3 Conclusion

Après ces rappels de principe de fluidisation et des différents régimes de fluidisation, il est clair que le comportement d'un lit fluidisé dépend fortement des paramètres physiques et géométriques du système. Dans notre étude, nous nous intéresserons plus particulièrement au lit fluidisé dense avec des particules de groupes A/B, B pour le "media" (sable) et de type D pour la biomasse, qui sont des "grosses" particules (de l'ordre du cm) de masse volumique faible (d'environ  $700 \text{ kg.m}^{-3}$ ). Le principe consiste à fluidiser la biomasse, à la base difficilement fluidisable (car nécessiterait une vitesse de gaz entrante très importante), par le biais d'un "media" via les collisions interparticulaires (les particules de biomasse

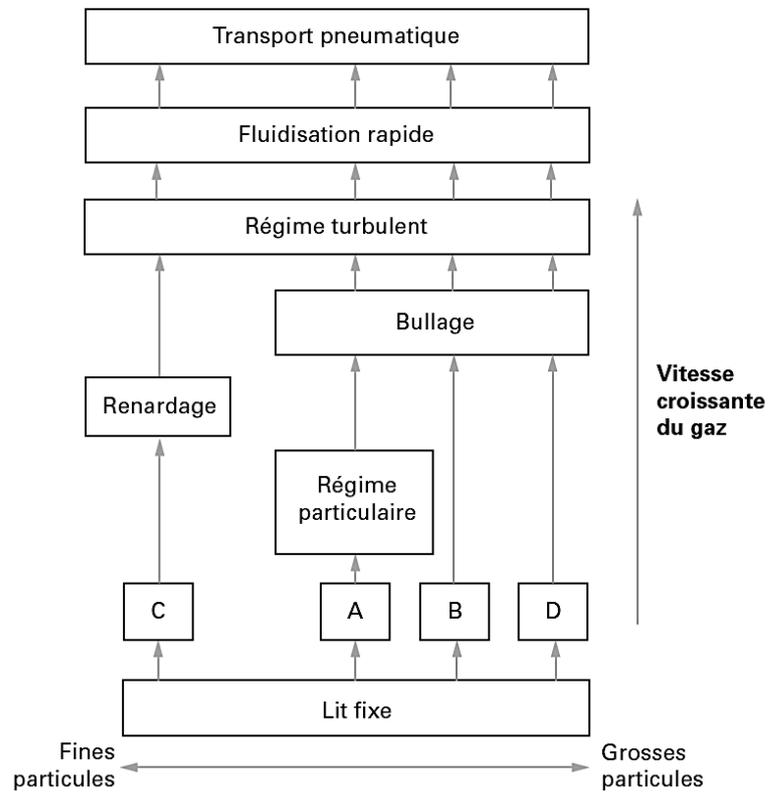


Figure B.7 – Régimes de fluidisation des particules selon leur appartenance aux différents groupes de la classification de Geldart [135].

flottent ou se mélangent avec le lit de particule de sable). Dans ce qui suit, nous ferons une analyse bibliographique sur les différents travaux de modélisation des lits fluidisés denses.

## Annexe C

# Modélisation des transferts thermiques et massiques dans le code de DEM

## C.1 Modèles thermiques et chimiques

### C.1.1 Modèles de transferts thermiques

De manière générale, l'équation de conservation de l'énergie,  $E$ , se présente sous la forme suivante :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u}(\rho E + P)) = \vec{\nabla} \cdot (k_{eff} \vec{\nabla} T - \sum_j h_j \vec{J}_j + \overline{\overline{\tau}}_{eff} \cdot \vec{u}) + S_h \quad (C.1)$$

Où  $k_{eff}$  est la conductivité effective,  $k_{eff} = k + k_t$  avec  $k_t$  est la conductivité thermique turbulente (définie en fonction du modèle de turbulence choisi),  $\rho$  est la masse volumique,  $\vec{J}_j$  correspond au flux de diffusion des espèces  $j$ ,  $\overline{\overline{\tau}}_{eff}$  est le tenseur de dissipation visqueuse, et  $S_h$  inclut les termes sources volumétriques de chaleur (incluant les réactions chimiques).

avec :  $h = \sum_j Y_j h_j$ ,

où  $h$  est l'enthalpie définie pour des gaz idéaux, incompressibles :  $h_j = \int_{T_{ref}}^T C_{p_j} dT$  et  $Y_j$  représente la fraction massique des espèces  $j$ .

Par conséquent :  $E = h - \frac{P}{\rho} + \frac{u^2}{2}$

La valeur utilisée de  $T_{ref}$  pour le calcul de l'enthalpie dépend du solveur et des modèles utilisés. Pour le solveur utilisé basé sur la pression nous utilisons  $T_{ref} = 298,15$  K.

#### C.1.1.1 Transferts thermiques pour la phase continue

De manière plus spécifique, l'équation bilan de l'énergie spécifique massique pour un écoulement diphasique peut s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{\partial \varepsilon \rho_g e}{\partial t} + \nabla(\varepsilon u_g(\rho_g e + P)) + \varepsilon(\nabla q) = \dot{Q}_s \quad (C.2)$$

Où  $q$  est le flux vectoriel de chaleur et  $\dot{Q}_s$  correspond au terme de transfert de chaleur entre l'espèce solide et gazeuse. Ici,  $e$  correspond à la somme de l'énergie interne et de l'énergie chimique. Dans la limite d'un faible nombre de Mach,  $Ma$ , l'énergie cinétique et la contribution des contraintes visqueuses peut être négligé par rapport à l'énergie totale, comme l'ont démontré en fonction du nombre de Mach au carré  $Ma^2$  suivant Klein et al. [203].

La température est implicitement donnée par l'équation d'état suivante :

$$e(T) = \sum_{\alpha} Y_{\alpha} e_{\alpha}(T) \quad (C.3)$$

Où  $e_{\alpha}(T)$  est l'énergie spécifique massique des espèces  $\alpha$  :

$$e_{\alpha}(T) = \Delta h_{\alpha}^0 + \int_{T_0}^T C_{p_{\alpha}}(T) dT \quad (C.4)$$

Où  $\Delta h_\alpha^0$  est l'enthalpie de formation à la température de référence  $T_0$  et  $Cp_\alpha(T)$  est la capacité calorifique massique à pression constante pour les espèces  $\alpha$ .

La pression est donnée par l'équation d'état pour un gaz idéal telle que :

$$P = \rho_g T \sum_{\alpha} Y_{\alpha} R_{\alpha} \quad (\text{C.5})$$

Où  $R_{\alpha}$  est la constante des gaz de l'espèce  $\alpha$ .

La porosité  $\varepsilon$  dans chaque cellule est calculée à partir du nombre  $n$  de particules dans la cellule :

$$\varepsilon = 1 - \frac{1}{V} \sum_{i=1}^n V_i \quad (\text{C.6})$$

Où  $V$  est le volume d'une cellule et  $V_i$  correspond au volume de la particule  $i$  dans la cellule.

Le modèle de rayonnement résout l'équation de transfert radiatif pour un nombre fini d'angles solides, chacun étant associé à une direction fixée dans le système cartésien global (x,y,z). Le modèle prend en compte une équation de transport d'intensité de rayonnement suivant les coordonnées spatiales. Autant d'équations de transport sont résolues qu'il y a de directions. Le procédé de solution est identique à celui utilisé pour les équations bilans sur l'écoulement des fluides et de l'énergie. Les équations d'énergie et d'intensité discrètes sont résolues simultanément à chaque cellule, en supposant que les cellules voisines sont connues. Les avantages de l'utilisation de l'approche couplée est qu'elle accélère les applications impliquant des épaisseurs optiques fortes coefficients et / ou à haute diffusion.

Le modèle considère l'équation de transferts radiatifs dans la direction  $\vec{s}$  telle que :

$$\nabla \cdot (I(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s}) + (a + \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s} = an^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{r}, \vec{s}') d\Omega' \quad (\text{C.7})$$

Avec  $a$  le coefficient d'absorption,  $I$  l'intensité, le coefficient de diffusion, la fonction de dispersion, et la réfraction  $n$  sont supposés indépendants de la longueur d'onde.

### C.1.1.2 Transferts thermiques pour la phase discrète

Pour décrire les transferts thermiques à l'échelle de la particule, considérée comme un solide, l'équation de l'enthalpie de la phase dispersée s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho h) + \vec{\nabla} \cdot (\vec{u} \rho h) = \nabla \cdot (k \nabla T) + S_h \quad (\text{C.8})$$

Plus particulièrement, la température de la particule est déduite de la manière suivante (voir Figure C.1) :

$$\frac{d(m_p Cp T_p)}{dt} = \sum_i (\Delta h_i \dot{m}_i) + \pi d_p^2 h (T_\infty - T_p) + \varepsilon_p \sigma \pi d_p^2 (\theta_R^4 - T_p^4) \quad (\text{C.9})$$

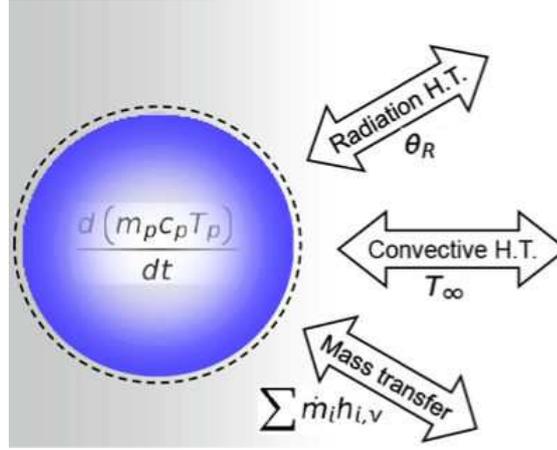


Figure C.1 – Schéma de la modélisation des transferts thermiques au sein d'une particule.

Où  $m_p$  est la masse totale de la particule,  $\Delta h_i$  est la chaleur des réactions hétérogènes  $i$  suivant le taux de réaction  $\dot{m}_i$ ,  $h$  est le coefficient de transfert convectif,  $d_p$  est le diamètre de la particule,  $\sigma$  est la constante de Stephan-Boltzmann,  $\varepsilon_p$  est le coefficient d'émissivité,  $T_\infty$  est la température locale de la phase continue,  $\theta_R$  est la température radiative  $(\frac{G}{4\sigma})^{1/4}$ , avec  $G$  qui est le flux radiatif incident  $G = \int_{\Omega=4\pi} I d\Omega$ ,  $I$  étant l'intensité du rayonnement et  $\Omega$ , l'angle solide.

L'équation (C.9) est intégrée dans le temps en utilisant une approximation linéaire, qui assure que la température de la particule change progressivement lors d'un pas de temps :

$$m_p C_p \frac{dT_p}{dt} = A_p \left[ -(h + \varepsilon_p \sigma T_p^3) T_p + (h T_\infty + \varepsilon_p \sigma \theta_R^4) \right] \quad (C.10)$$

Comme la trajectoire de la particule est connue, pour obtenir la valeur de la température de la particule au temps suivant, le code procède de la manière suivante :

$$T_p(t + \Delta t) = \theta_p + [T_p(t) - \theta_p] \exp(-\beta_p \Delta t) \quad (C.11)$$

Où  $\Delta t$  est le pas de temps d'intégration et  $\theta_p = \frac{h T_\infty + \varepsilon_p \sigma \theta_R^4}{h + \varepsilon_p \sigma T_p^3(t)}$  et  $\beta_p = \frac{A_p (h + \varepsilon_p \sigma T_p^3(t))}{m_p C_p}$ .

Le coefficient de transfert thermique par convection  $h$  est évalué à partir de la corrélation de Ranz et Marshall [272] :

$$Nu = \frac{h d_p}{\lambda} = 2 + 0,6 Re_d^{1/2} Pr^{1/3} \quad (C.12)$$

Avec  $\lambda$  étant la conductivité thermique de la phase continue,  $Re_d$  est le nombre de Reynolds appliqué à la particule de diamètre  $d_p$ ,  $Pr$  est le nombre de Prandtl de la phase continue ( $Pr = \frac{C_p \mu}{k_\infty}$ ).

### C.1.1.3 Méthode de résolution des transferts thermiques et couplage avec l'hydrodynamique de l'écoulement

Se reporter au Chapitre 4, section 4.2.2 pour obtenir une description de la méthode de calcul utilisée par le code Ansys Fluent ainsi que les critères de convergence à respecter.

La trajectoire d'une particule est calculée à chaque pas de temps, le code garde le dernier résultat de la chaleur, de la masse, et de la quantité de mouvement gagnées ou perdues par le flux de particules qui suit cette trajectoire. Ces quantités peuvent être incorporées dans les calculs ultérieurs de la phase continue. Il y a donc un couplage inverse qui prend en compte l'effet de la phase dispersée sur la phase continue. Ce couplage bidirectionnel est accompli par la résolution des équations en alternance des phases discrètes et continue jusqu'à ce que les solutions dans les deux phases aient cessé de varier.

Dans une simulation à deux phases couplées, la procédure de résolution se décrit en plusieurs étapes comme suit :

- Résoudre le champ d'écoulement de la phase continue (avant l'introduction de la phase discrète).
- Introduire la phase discrète en calculant les trajectoires des particules pour chaque injection de phase discrète.
- Recalculer le débit de la phase continue, en utilisant l'échange de quantité de mouvement, de chaleur et de masse déterminée au cours du calcul des trajectoires des particules précédent.
- Recalculer la trajectoire de phase discrète dans le champ d'écoulement de la phase continue modifiée.
- Répéter les deux étapes précédentes jusqu'à obtenir une solution qui converge c'est à dire : le champ de l'écoulement de la phase continue et les trajectoires des particules discrètes ne sont pas modifiées à chaque itération de calcul supplémentaire.

## C.1.2 Modèles de transferts de matières et réactions chimiques

### C.1.2.1 Réactions homogènes

#### Équation de transport

Pour respecter les équations de conservation des espèces chimiques, la fraction massique locale  $Y_i$  de chaque espèce est décrite grâce à l'équation de convection-diffusion et s'écrit sous la forme générale suivante pour la  $i$ -ème espèce :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{u} Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{u} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (\text{C.13})$$

où  $R_i$  est le taux de production net d'espèces  $i$  par les réactions chimiques et  $S_i$  est le taux de création ajouté à partir de la phase dispersée et autres termes sources s'il y en a.  $N$  sera le nombre total d'espèces chimiques en phase gazeuse présente dans le système.

#### Termes de diffusion en régime laminaire

$\vec{J}_i$  constitue le terme de diffusion massique décrit dans un écoulement laminaire comme suivant :

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{C.14})$$

Avec  $D_{i,m}$  le coefficient de diffusion massique pour l'espèce  $i$  dans le mélange, et  $D_{T,i}$  le coefficient de diffusion thermique (Effet Soret).

## Transport de l'enthalpie

Pour plusieurs composants dans un mélange de plusieurs espèces, le transport d'enthalpie due à la diffusion des espèces,  $\nabla \cdot \sum_{i=1}^n h_i \vec{J}_i$ , peut avoir un effet significatif sur l'enthalpie et ne peut pas être négligé. En particulier, quand le nombre de Lewis  $Le_i = \frac{\lambda}{\rho C_p D_{i,m}}$  est plus grand que 1.  $\lambda$  est la conductivité thermique.

## Formulation d'une réaction à taux fini

Le modèle de vitesse finie en écoulement laminaire détermine les termes sources chimiques en utilisant l'expression sous forme de loi d'Arrhenius, et ignore les effets des fluctuations turbulentes. La source nette des espèces chimiques  $i$  due à la réaction est calculée comme la somme des  $N_R$  réactions chimiques d'Arrhénius des espèces concernées :

$$R_i = M_{w,i} \sum_{r=1}^{N_R} \widehat{R}_{i,r} \quad (\text{C.15})$$

où  $M_{w,i}$  est la masse molaire de l'espèce  $i$ , et  $\widehat{R}_{i,r}$  est le taux de réaction de type Arrhénius de l'espèce  $i$  lors d'une réaction  $r$ . La  $r$ -ième réaction s'écrit de manière générale sous la forme :



Avec  $N$  : le nombre d'espèces chimiques dans le système,  $\nu'_{i,r}$  le coefficient stoechiométrique du réactant  $i$  lors de la réaction  $r$ ,  $\nu''_{i,r}$  le coefficient stoechiométrique du produit  $i$  lors de la réaction  $r$ ,  $X_i$  le symbole de l'espèce  $i$ ,  $k_{b,r}$  le taux de réaction dans le sens réversible,  $k_{f,r}$  le taux de réaction dans le sens de création de produits.

Pour une réaction irréversible, le taux de réaction molaire de l'espèce  $i$  lors de la réaction  $r$  est donné par :

$$\widehat{R}_{i,r} = \Gamma(\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) \left( k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r} + \eta''_{j,r}} \right) \quad (\text{C.17})$$

où  $C_{j,r}$  concentration des espèces  $j$  dans la réaction  $r$  en  $\text{kmol.m}^{-3}$ ,  $\eta'_{j,r}$  l'exposant du réactant d'espèce  $j$  dans la réaction  $r$ ,  $\eta''_{j,r}$  l'exposant du produit d'espèce  $j$  dans la réaction  $r$ .

Pour une réaction réversible, le taux de réaction molaire des espèces  $i$  suivant la réaction  $r$  est donné par :

$$\widehat{R}_{i,r} = \Gamma(\nu''_{i,r} - \nu'_{i,r}) \left( k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\nu''_{j,r}} \right) \quad (\text{C.18})$$

À noter que l'exposant pour la réaction réversible est toujours le coefficient stoechiométrique correspondant à l'espèce  $\nu''_{j,r}$ .

$\Gamma$  représente l'effet du troisième corps dans le taux de réaction tel que :

$$\Gamma = \sum_j^N \gamma_{j,r} C_j \quad (\text{C.19})$$

où  $\gamma_{j,r}$  est le coefficient d'efficacité du troisième corps de la  $j$ -ième espèce dans la  $r$ -ième réaction. La constante de taux de la réaction  $r$ ,  $k_{f,r}$  est déterminée sous la forme d'une loi d'Arrhénius :

$$k_{f,r} = A_r T^{\beta_r} \exp\left(\frac{-E_r}{RT}\right) \quad (\text{C.20})$$

où  $A_r$  est le facteur pré exponentiel ( $\text{s}^{-1}$ ),  $\beta_r$  est l'exposant lié à la température,  $E_r$  est l'énergie d'activation pour la réaction ( $\text{J/kmol}$ ) et  $R$  la constante de gaz universelle ( $\text{J.kmol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).

### C.1.2.2 Réactions hétérogènes

#### Généralités

Suivant Smith [303] le taux de réaction,  $R$  ( $\text{kg.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) appliqué à une particule peut s'écrire de la manière suivante :

$$R = D_0(C_g - C_s) = R_c(C_s)^{N_r} \quad (\text{C.21})$$

où  $D_0$  est le coefficient de diffusion bullaire ( $\text{m/s}$ ),  $C_g$  est la concentration moyenne d'espèces gazeuses dans la bulle ( $\text{kg/m}^3$ ),  $C_s$  est la concentration moyenne d'espèces gazeuses à la surface de la particule ( $\text{kg/m}^3$ ),  $R_c$  est le coefficient du taux de réaction chimique (unités variables), et  $N_r$  l'ordre de réaction apparent. Or comme  $C_s$  est un terme inconnu, celui-ci est déduit de la manière suivante :

$$R = R_c \left( C_g - \frac{R}{D_0} \right)^{N_r} \quad (\text{C.22})$$

Cette équation est résolue par une procédure itérative, à l'exception des cas où  $N_r=1$  ou 0. Pour  $N_r=1$ , l'équation s'écrit :

$$R = \frac{C_g R_c D_0}{D_0 + R_c} \quad (\text{C.23})$$

Dans le cas où  $N_r=0$ , s'il existe une concentration finie de réactif à la surface des particules, la vitesse d'épuisement du solide est égale à la vitesse de la réaction chimique.

#### Réaction surfacique

Une particule en train de réagir est représentée schématiquement sur la Figure C.2

Basé sur le schéma présenté sur la Figure C.2, les équations pour décrire le taux de réaction à la surface des particule d'espèce  $j$  avec les espèces gazeuses  $n$  sont les suivantes :  
 espèces de particule  $j(s)$  + espèces de la phase gazeuse  $n \rightarrow$  produits

$$\begin{aligned} \overline{R}_{j,r} &= A_p \eta_r Y_j R_{j,r} \\ R_{j,r} &= R_{kin,r} \left( p_n - \frac{R_{j,r}}{D_{0,r}} \right)^{N_r} \end{aligned} \quad (\text{C.24})$$

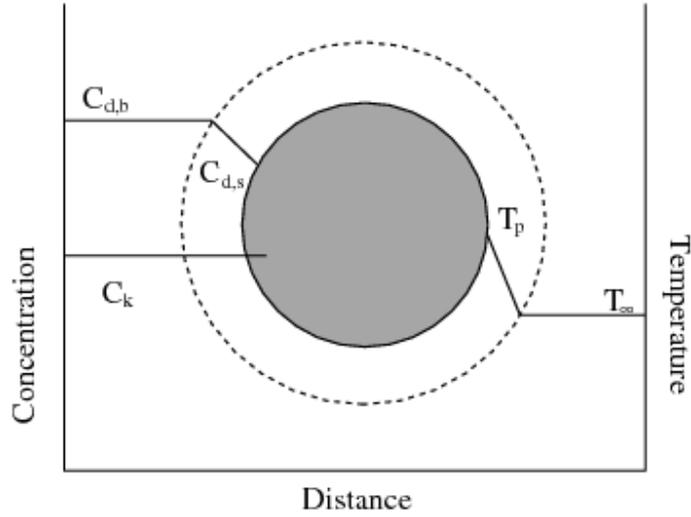


Figure C.2 – Schéma du modèle de réaction surfacique.

où  $\overline{R_{j,r}}$  est le taux de réaction à la surface de la particule (kg/s),  $A_p$  est la surface de la particule ( $\text{m}^2$ ),  $Y_j$  est la fraction massique des espèces  $j$  composant la particule,  $\eta_r$  est le facteur d'efficacité lié à la surface de la particule,  $R_{j,r}$  est le taux de réaction des espèces de la particule par unité de surface ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ ),  $p_n$  est la pression partielle des espèces de la phase gazeuse (Pa),  $D_{0,r}$  est le taux de diffusion pour une réaction  $r$ ,  $R_{kin,r}$  est le taux de réaction cinétique  $r$ ,  $N_r$  est l'ordre apparent de la réaction  $r$ .  $D_{0,r}$  est donné par :

$$D_{0,r} = C_{1,r} \frac{[(T_p + T_\infty)/2]^{0,75}}{d_p} \quad (\text{C.25})$$

Le taux de cinétique de la réaction  $r$  est définie telle que :

$$R_{kin,r} = A_r T_p^{\beta_r} \exp\left(\frac{-E_r}{RT_p}\right) \quad (\text{C.26})$$

À l'ordre  $N_r=1$ , le taux de réaction s'écrit :

$$\overline{R_{j,r}} = A_p \eta_r Y_j p_n \frac{R_{kin,r} D_{0,r}}{D_{0,r} + R_{kin,r}} \quad (\text{C.27})$$

À l'ordre  $N_r=0$ , le taux de réaction s'écrit :

$$\overline{R_{j,r}} = A_p \eta_r Y_j R_{kin,r} \quad (\text{C.28})$$

### C.1.2.3 Mise en place des réactions adaptées à notre système

Dans cette partie seront exclusivement présentés les modèles nécessaires à la modélisation de la gazéification, en incluant la pyrolyse (dévolatilisation), en lit fluidisé dense. Le système chimique est schématisé sur la Figure C.3.

Lors de la première étape de la gazéification, soit la pyrolyse (ou dévolatilisation), le diamètre de la particule évolue, peut augmenter comme diminuer. La particule à l'état

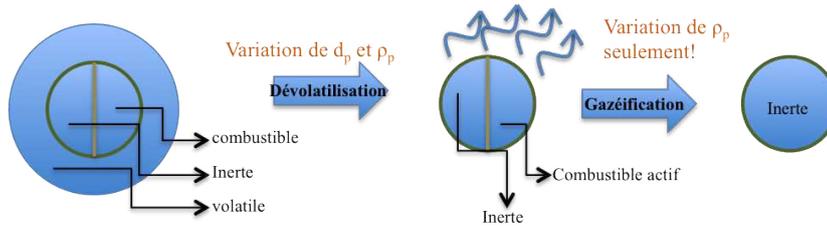


Figure C.3 – Schéma du procédé réactionnel adapté à la pyro-gazéification de la biomasse.

initial est divisé en trois parties, dont les proportions sont connues : une partie "inerte", qui ne réagira pas, une partie "volatile", qui se dévolatilisera lors de la pyrolyse, et une partie "combustible" qui réagira lors de la gazéification ou combustion.

Comme nous l'avons expliqué dans le Chapitre 5, nous nous limiterons dans notre étude à la simulation de la pyrolyse à la vue de la durée de la réaction de gazéification (de l'ordre de l'heure). Néanmoins, nous avons vérifié la faisabilité du code DEM pour la simulation de la gazéification en lit fluidisé dense.

### Les transferts thermiques

La fraction massique de volatile,  $f_{v,0}$  correspond à la quantité de matière qui va réagir lors de la pyrolyse :  $m_p = (1 - f_{v,0})m_{p,0}$ , où  $m_p$  est la masse de la particule dans l'équation (C.9) vue précédemment.

### Les transferts de matière

Le modèle de réactions chimiques sera basé sur un modèle dit "de réactions surfaciques multiples", c'est-à-dire que nous pouvons définir plusieurs réactions en parallèle appliquées à la surface de la particule (le volume et la masse de la particule varient avec l'avancement de la réaction).

La température de la particule s'échauffe sans aucun échange de matière jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine température, dite température de vaporisation  $T_{vap}$ , qui correspond à la température à laquelle le processus de dévolatilisation (pyrolyse) commence.

Lorsque la température de vaporisation est atteinte :  $T_p \geq T_{vap}$  et  $m_p > (1 - f_{v,0})m_{p,0}$ . Pour le modèle de dévolatilisation nous avons choisi une approche de cinétique chimique simple telle que :

$$-\frac{dm_p}{dt} = k [m_p - (1 - f_{v,0})m_{p,0}] \quad (C.29)$$

$m_p$  étant la masse de la particule (kg),  $f_{v,0}$  est la fraction massique de volatils initialement présent dans la particule,  $m_{p,0}$  est la masse initiale de la particule (kg) et  $k$  est la cinétique chimique ( $s^{-1}$ ). À savoir que  $f_{v,0}$  est représentative de la quantité du dégagement gazeux se produisant lors de la pyrolyse. La constante de cinétique  $k$  est définie par une loi type Arrhénius :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_p}\right) \quad (C.30)$$

avec  $E_a$  l'énergie d'activation et  $A$ , le facteur pré-exponentiel. Cette équation se résout de la manière suivante :

$$m_p(t + \Delta t) = (1 - f_{v,0})m_{p,0} + (m_p(t) - (1 - f_{v,0})m_{p,0})\exp(-k\Delta t) \quad (\text{C.31})$$

qui est obtenue en supposant que la température de la particule varie lentement entre chaque pas de temps. Le volume de la particule évoluera comme suit :

$$V_p = \pi \frac{d_p^3}{6} = \frac{m_p}{\rho_p} \quad (\text{C.32})$$

sachant que la masse volumique de la particule  $\rho_p$  suivra une loi déterminé d'après les expériences de pyrolyse fonction de la température de la particule.

Lorsque la particule s'est complètement dévolatilisée (plus de matières volatiles, la particule a entièrement pyrolysée), il ne reste plus que du charbon et une matière inerte à l'intérieur de la particule. Le charbon pourra ensuite réagir avec la vapeur d'eau (gazéification) suivant un mécanisme chimique défini, sans modification du volume de la particule. En l'absence de réaction de gazéification la particule de charbon poreuse et très légère, sera donc éluée du lit fluidisé par le gaz.

Les espèces à la surface des particules peuvent être éliminées ou produites suivant les réactions stoechiométriques hétérogènes, c'est-à-dire faisant intervenir le matériau constituant la particule. Les espèces à la surface des particules constitue la masse de charbon réactif de la particule. Par conséquent, si une espèce de la surface des particules disparaît, le "char" réactif contenu dans la particule est consommé, et inversement, quand une espèce surfacique est produite, elle est ajoutée à la de masse de la particule. Nous pouvons appliquer un nombre d'espèces surfacique des particules quelconque, et de même pour le nombre de réactions surfaciques des particules, qui peuvent être définies pour la gazéification (ou la combustion). Les injections multiples sont possibles, et des réactions peuvent être ajoutées à celles de gazéification pendant le calcul, qui peuvent être de type Arrhénius ou à constante globale. Le modèle est basé sur des études d'oxydation des particules de charbon, mais elle est également applicable à des réactions solide-gaz en général.

## Annexe D

# Cas tests de validation des transferts thermiques et chimiques à l'échelle d'une particule

## D.1 Validation des données d'entrée thermiques et chimiques : analyse des simulations numériques.

### D.1.1 Cas d'une particule isolée : couplage hydrodynamiques et transferts thermiques

Pour la première expérience numérique, nous avons procédé à un cas test d'échauffement d'une particule froide, avec un gaz chaud en entrée sur une durée de 1 s, dont les conditions opératoires sont précisées ci-après.

#### D.1.1.1 Maillages & Géométries numériques

Il s'agit d'une colonne à base carrée de 40 cm de haut et 20 cm de côté. Afin d'avoir un maillage structuré, les cellules sont sous forme d'hexaèdre de 1 cm de côté, Figure D.1.

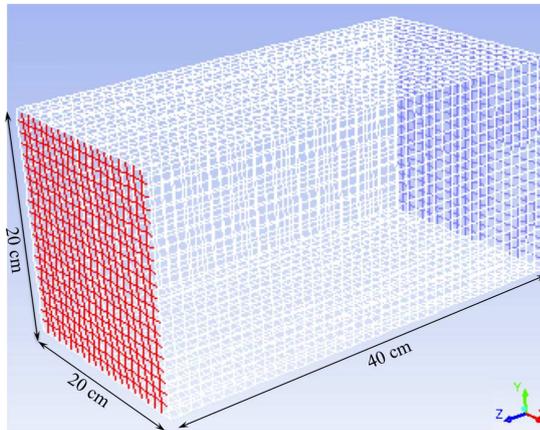


Figure D.1 – Maillage et géométrie utilisés pour la simulation d'une particule froide introduite au sein d'un gaz chaud.

Le maillage est donc constitué de 20 cellules par arête et 40 cellules sur la hauteur, soit 16 000 mailles en totalité.

#### D.1.1.2 Taille des paquets

Nous avons effectué différents tests avec 1 particule et 10 particules par paquet, sachant que la taille des particules est de 750  $\mu\text{m}$ .

$$d_{\text{paquet}} = d_p \cdot n_p^{1/3} \quad (\text{D.1})$$

Avec  $n_p$  le nombre de particules par paquet. Soit pour une particule par paquet,  $d_{\text{paquet}} = 750 \mu\text{m}$  et pour 10 particules par paquet,  $d_{\text{paquet}} = 1615 \mu\text{m}$ . Comme le maillage est relativement grand, car nous ne souhaitons pas observer l'écoulement du fluide, mais faire des bilans thermiques dans tout le volume, il n'y a pas de problème de convergence dans ces essais numériques (voir Chapitre 4).

Ainsi, nous avons mis en place 3 tests différents :

*D. Cas tests de validation des transferts thermiques et chimiques à l'échelle d'une particule*

1. un test avec 1 particule par paquet (lagrangien), pour deux  $C_p$  (capacité calorifique) pour la phase discrète différents ;
2. un test avec deux paquets composés chacun d'une seule particule (lagrangien) ;
3. un test avec 10 particules par paquet.

### D.1.1.3 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des phases retenues pour la simulation sont décrites dans le Tableau D.1. Les particules sont sphériques et monodisperses.

Tableau D.1 – Propriétés physiques des phases solides et gazeuse à pression atmosphérique et pour une température de 298 K.

Propriétés	Gaz (Air)	Particules	
		Type 1	Type 2
Viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$1,7894.10^{-5}$	–	–
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1,225	1550	700
Diamètre ( $\mu\text{m}$ )	–	750	750
$C_p$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1006,43	1680	2310

### D.1.1.4 Modèles de fermeture

#### Transfert fluide $\rightarrow$ particules

La loi de trainée utilisée dans les calculs est celle de Morsi et Alexander [246] :

$$C_{d,MA} = a_1 + \frac{a_2}{Re_p} + \frac{a_3}{Re_p^2}$$

$$avec a_1, a_2, a_3 = \begin{cases} 0, 24, 0 & 0 < Re < 0.1 \\ 3.69, 22.73, 0.903 & 0.1 < Re_p < 1 \\ 1.222, 29.1667, -3.8889 & 1 < Re_p < 10 \\ 0.6167, 46.50, -116.67 & 10 < Re_p < 100 \\ 0.3644, 98.33, -2778 & 100 < Re_p < 1000 \\ 0.357, 148.62, -47500 & 1000 < Re_p < 5000 \\ 0.46, -490.546, 578700 & 5000 < Re_p < 10000 \\ 0.5191, -1662.5, 5416700 & Re_p \geq 10000 \end{cases} \quad (D.2)$$

Les calculs ne prennent en compte que les termes de trainée et de pression dans le transfert de quantité de mouvement (pas de terme de masse ajoutée, ni de portance, ni de force de pression turbulente). Il n'y a pas de transfert de masse.

### **Modèle de collision**

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle, basé sur l'approche linéaire de ressort amorti, en négligeant les forces de friction et tangentielles, avec les paramètres mis par défaut : une constante de raideur  $k = 100 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,5$ . Ces propriétés ne sont pas physiques mais permettent de converger plus rapidement (comme expliquer dans le Chapitre 4, notamment sur la faible valeur de  $k$ , qui influe sur le pas de temps de la particule), ce qui induit un gain de temps de calcul.

Dans ces simulations, les forces gravitationnelles sont prises en compte, et bien que la durée de la simulation soit très courte, la particule a le temps d'arriver à hauteur des murs pour pouvoir rebondir (voir Figure D.3).

### **Modèle de turbulence**

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz. Les vitesses de gaz étudiées sont tellement faibles qu'elles ne nécessitent aucun modèle de turbulence.

### **Modèle de transferts thermiques**

Aucun modèle de radiation n'a été pris en compte pour ces simulations. Seuls les transferts par convection et diffusion thermique sont mis en place.

#### **D.1.1.5 Conditions initiales**

Le domaine est initialisé avec de l'air immobile à 1000 K, un taux de présence nul pour les particules. Au premier pas de temps, la particule sera injectée sans vitesse au milieu de la colonne, avec une température initiale de 300 K.

#### **D.1.1.6 Conditions aux limites**

La face latérale droite colorée en bleu sur la Figure D.1 correspond à une entrée pour le gaz où une vitesse est imposée, et à un mur pour les particules. La face latérale gauche colorée en rouge sur la Figure D.1 est une sortie libre pour le gaz, et un mur pour les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules. Une vitesse est imposée de  $0,01 \text{ m.s}^{-1}$ .

Le gaz entre à une température de 1000 K tandis que la particule est injectée au milieu du réacteur, avec une température initiale de 300 K.

#### **D.1.1.7 Déroulement d'une simulation**

Nous avons traité plusieurs cas afin de pouvoir vérifier l'influence de chacun des paramètres sur le bilan de transfert thermique entre la phase gazeuse et la phase particulaire (voir Tableau D.2) ; notamment, le nombre de particules par paquet, le nombre de paquet et le changement des propriétés thermiques des particules.

*D. Cas tests de validation des transferts thermiques et chimiques à l'échelle d'une particule*

Tableau D.2 – Paramètres numériques des différents cas étudiés pour l'étude des transferts thermiques à l'échelle d'une particule isolée.

Cas	Vitesse du gaz (m.s <sup>-1</sup> )	Type de Particules	Nombre de particules/paquet	Nombre de paquets
1	0,01	Type 2	1	1
2	0,1	Type 1	1	1
3	0,1	Type 1	1	2
4	0,1	Type 1	10	1

### D.1.1.8 Résultats

Les données issues du post-traitement permettent d'obtenir directement l'enthalpie de la particule ou des particules (paquets) en fonction du temps. L'enthalpie correspond à l'énergie absorbée par la particule au cours du temps. Pour pouvoir vérifier la cohérence du modèle, nous avons cherché à retrouver les données d'entrée que nous avons indiqué pour caractériser les particules : il s'agit ici de retrouver la capacité calorifique à partir du bilan thermique extrait du suivi de la particule issue de la simulation, en fonction du temps.

Pour ce cas, le bilan énergétique appliqué à la particule s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned}
 Q_{entrée} &= Q_{sortie} \\
 \iff m_{air} C_{p_{air}} \cdot \Delta T_{air} &= m_p C_{p_p} \cdot \frac{dT_p}{dt} \quad (D.3) \\
 \iff m_{air} C_{p_{air}} \cdot (T_{air,z-1}(t) - T_{air,z}(t)) &= m_p C_{p_p} \cdot \frac{T_p(t+1) - T_p(t)}{\Delta t}
 \end{aligned}$$

Or si nous nous référons aux enthalpies, comme nous avons des pas de temps constants ( $t_{tot} = n \cdot \Delta t$ ), nous savons que :

$$\begin{aligned}
 h &= \int_{T_{ref}}^T C_{p_p} dT \\
 h_{tot} &= \sum_{i=1}^n \Delta h_i \quad (D.4)
 \end{aligned}$$

Ainsi, pour retrouver le  $C_{p_p}$  initial de la particule que nous avons imposé comme paramètre d'entrée, il suffit de faire la moyenne arithmétique des enthalpies obtenues pour chaque pas de temps telle que :

$$C_{p_p} = \frac{h_{tot}}{m_p \cdot (T_{p,fin} - T_{p,ini})} \quad (D.5)$$

Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau D.3 :

Nous pouvons voir que nous retrouvons bien la valeur du  $C_{p_p}$  imposé à la base via le gradient de température de la particule (puissance échangée dans le temps) avec des écarts allant de 0,01 % à 0,39 % de différence. Nous avons également pu vérifier les bilans lorsque nous mettions plusieurs particules individuellement (2 particules chacune dans un paquet) et dans un paquet (10 particules dans 1 paquet), de sorte que l'énergie obtenue soit bien

D.1. Validation des données d'entrée thermiques et chimiques : analyse des simulations numériques.

Tableau D.3 – Résultats issus des simulations numériques pris à 1s physique pour les différents cas étudiés. Les écarts sont calculés comme suivant :  $\text{écart} = \frac{C_{p,p,ini} - C_{p,p,sim}}{C_{p,p,ini}}$ .

Cas	$h_{moyen}$ (J)	$C_{p,p}$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	Écart (%)
1	0,11	2302	0,34
2	0,13 (= $h_{1paquet}$ )	1686	0,39
3	0,26 (= $2 \cdot h_{1paquet}$ )	1680	0,014
4	1,21 ( $\approx 10 \cdot h_{1paquet}$ )	1682	0,11

équivalente au nombre de particules multiplié par l'énergie absorbée par une particule individuelle ( $h_{1paquet} = n_p \cdot h_{1particule}$ ) à propriétés égales (voir Cas 2, 3 et 4 du Tableau D.3). Les résultats de simulations sont donc cohérents. toutefois, l'erreur sur le  $C_{p,p}$  augmente avec le nombre de particules par paquet.

Pour observer l'effet du nombre de particules par paquet, nous avons tracé l'évolution de la température des paquets pour chaque cas (voir Figure D.2).

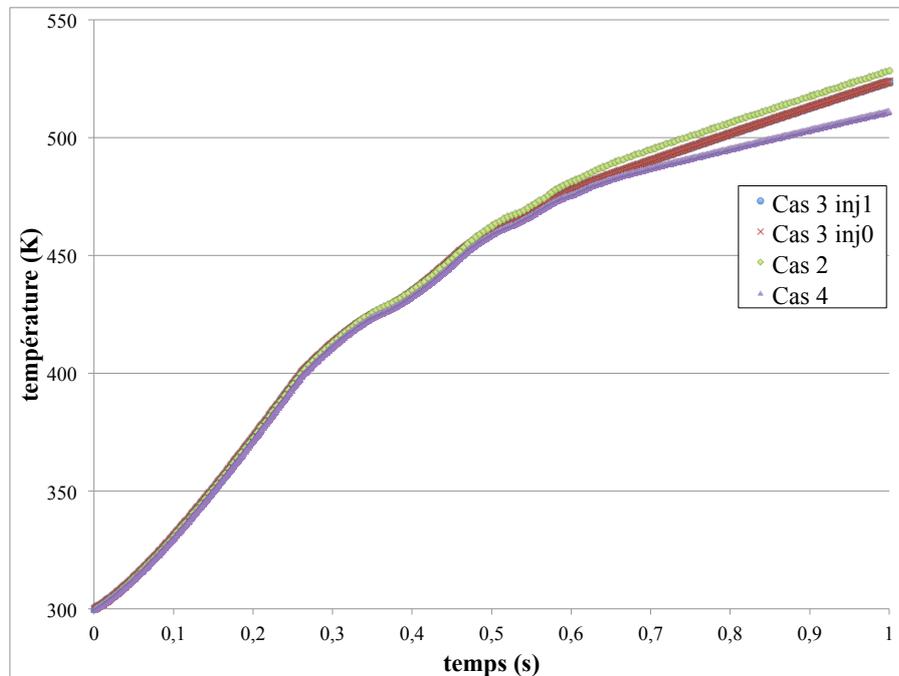


Figure D.2 – Suivis temporels de la température des particules obtenus pour les cas 2, 3 et 4 (décrits dans le Tableau D.3). Le cas 3 est divisé en 2 injections séparées, deux paquets contenant 1 particule chacune, qui sont totalement superposées.

Nous pouvons voir sur ce graphe que globalement les tendances se suivent bien mais qu'en augmentant le nombre de particules par paquet, les résultats coïncident de moins en moins avec la valeur théorique : des disparités apparaissent au bout de 0,5 secondes. Néanmoins, les écarts obtenus dans le Tableau D.3 sont moins importants pour un plus grand nombre de particules que pour une particule isolée. Il aurait fallu continuer sur un temps physique plus important pour pouvoir conclure.

Cependant, dans la Figure D.3 sont tracées les positions verticales, les vitesses verticales et les variations de l'enthalpie ( $\Delta h = m_p C_{p,p} \Delta T_p$ ) à chaque pas de temps, des particules en fonction du temps. Nous pouvons clairement voir que toutes ces variables sont liées. En effet, à chaque rebond de particule sur le mur, la courbe de la variation d'enthalpie

### D. Cas tests de validation des transferts thermiques et chimiques à l'échelle d'une particule

décrit un saut d'énergie. Ce qui tend à confirmer le couplage entre l'hydrodynamique et les transferts thermiques à l'échelle de la particule.

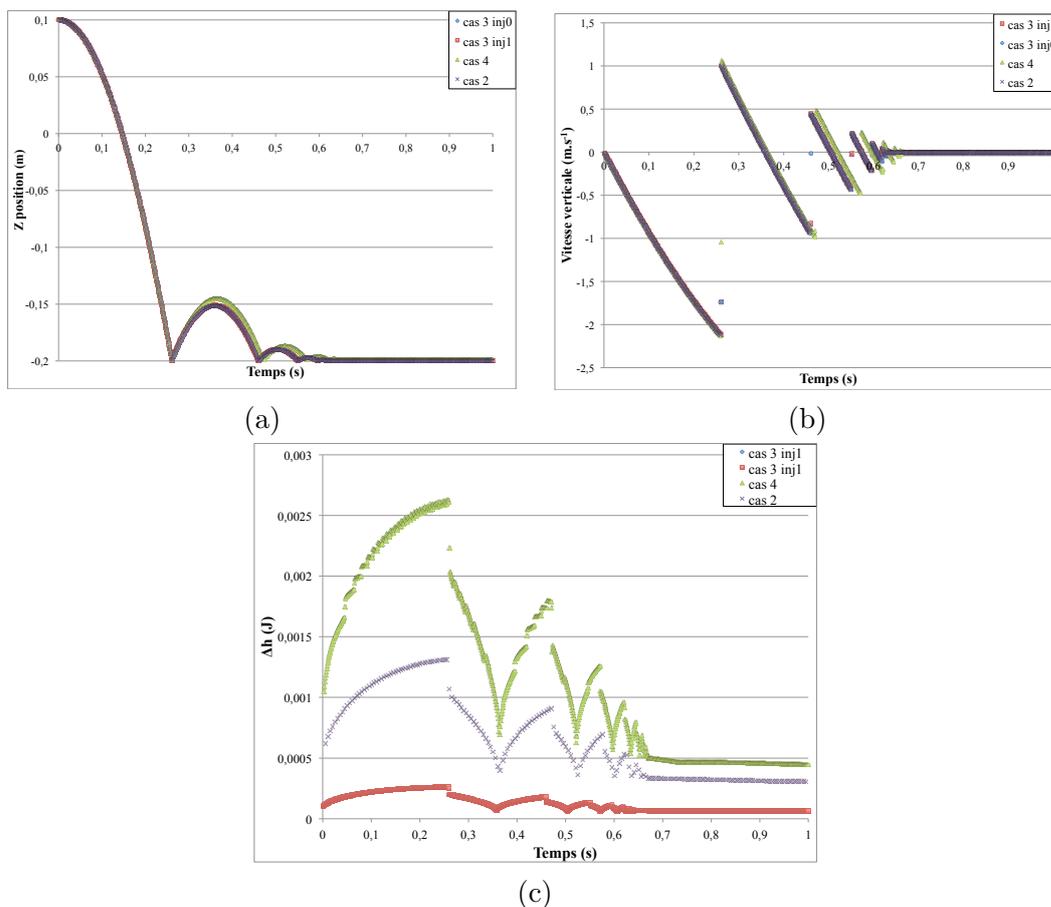


Figure D.3 – Résultats issus des simulations pour les cas 2, 3 et 4 du Tableau D.3; (a) : Position verticale des particules en fonction du temps (la géométrie de la colonne fait 40 cm de haut, avec les coordonnées  $Z$  allant de -0,2 m à 0,2 m); (b) : Vitesses verticales des particules en fonction du temps; et (c) : La variation d'enthalpie pour chaque pas de temps (J).

Les positions verticales obtenues pour les cas 2 et 3 sont exactement les mêmes car les deux simulations sont effectuées pour 1 particule par paquet (sachant que pour dans le cas 3, les 2 particules étaient introduites à même hauteur  $Z$ , et même  $X$  mais pour des coordonnées  $Y$  différentes, ce qui explique que nous ne voyons pas de différences entre les deux particules du cas 3). Comme le paquet contenant 10 particules (cas 4) est plus lourd que celle contenant 1 particule, un léger décalage est constaté entre les temps de collisions et l'amplitude des rebonds, dues à la force de frottement et l'apesanteur.

Ainsi, nous pouvons remarquer que les vitesses des particules sont bien négatives lorsque les particules tombent, et deviennent positif lorsqu'elles sont en ascension. Entre la descente et la montée des particules, un saut net est marqué sur les profils de vitesses. Ces sauts correspondent aux rebonds des particules contre la paroi du bas de la colonne. Étant donné que nous avons mis un coefficient de restitution équivalent à 0,5; la particule perd 50 % de sa vitesse lors du rebond à la paroi. Les collisions des particules à la parois ont également un effet sur la variation d'enthalpie des particules.

En effet, ici seuls les transferts convectifs ont lieu, sachant que le coefficient de trans-

*D.1. Validation des données d'entrée thermiques et chimiques : analyse des simulations numériques.*

---

Le transfert thermique par convection est décrit par la corrélation de Ranz & Marshall (voir Équation (C.12), [272]), le terme de convection est intrinsèquement liée à la vitesse des particules, car dépendant du Reynolds de la particule. Ainsi, lorsque la particule tombe, sa vitesse (en valeur absolue) a tendance à augmenter due aux forces gravitationnelles, les transferts de chaleur ( $\Delta h$ ) croissent et, inversement, lorsque la particule monte, sa vitesse ralentit, la variation d'enthalpie décroît alors mais reste positive, ce qui signifie que la particule chauffe moins vite en montant qu'en descendant. Le saut de vitesse de la particule à chaque rebond entraîne un saut de variation d'enthalpie correspondant.

Cette constatation met bien en évidence que le couplage hydro-thermo est bien pris en compte lors des simulations numériques multiphasiques via le code de DEM. Au niveau des amplitudes des variations d'enthalpie, celles-ci sont plus importantes pour les cas avec plusieurs particules par paquet (cas 4). Toutefois, il est à noter que le pas de temps du cas 2 est 5 fois plus grand que celui des cas 3 et 4. Cette différence de pas de temps génère donc une amplitude d'enthalpie pas directement comparable entre les cas 3 et 4, et le cas 2.

Finalement, les résultats numériques semblent cohérents et satisfaisants à l'échelle de la particule pour la simulation d'un cas multiphasique couplant l'hydrodynamique et les transferts thermiques.

### D.1.2 Cas d'une particule isolée : couplage hydrodynamiques, transferts thermiques et réaction chimique

Le but de cette première simulation est d'identifier la cohérence du modèle, à savoir, si les résultats obtenus en fin de simulation correspondent bien à ceux attendus en fonction de la réaction définie au préalable.

Dans ce cas, nous avons mis en place une réaction arbitraire de type pyrolyse, un peu différente de celle définie expérimentalement, à l'échelle d'une particule, sans transferts thermiques radiatifs mais essentiellement convectifs. Afin d'expérimenter le code de DEM, en fonction des constantes cinétiques, nous nous sommes particulièrement intéressés à la dynamique de perte de masse de la particule au cours du temps, sans variation de masse volumique et de volume, pour nous focaliser sur la composition des gaz obtenue en sortie.

#### D.1.2.1 Maillages & Géométries numériques

Il s'agit d'une colonne à base carrée de 40 cm de haut et 20 cm de côté. Afin d'avoir un maillage structuré, les cellules sont sous forme d'hexaèdre de 2 cm de côté.

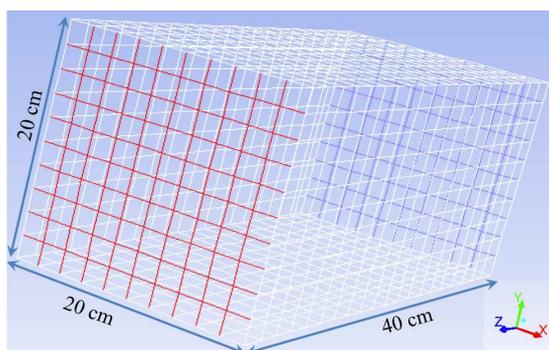


Figure D.4 – Maillage et géométrie pour la simulation de la pyrolyse d'une particule sans variation de densité, ni volume, avec transferts de chaleur convectifs.

Le maillage (dans la Figure D.4) est donc constitué de 10 cellules par arrête et 20 cellules sur la hauteur, soit 2 000 mailles en totalité.

#### D.1.2.2 Taille des paquets

Nous avons effectué différents tests avec 27 particules par paquet, sachant que la taille des particules est de 1 mm.

$$d_{paquet} = d_p \cdot n_p^{1/3} \quad (D.6)$$

Avec  $n_p$  le nombre de particules par paquet. Soit pour 27 particules par paquet,  $d_{paquet} = 3,01$  mm. Comme le maillage est relativement grand, car nous ne souhaitons pas observer l'écoulement du fluide, mais faire des bilans de composition des gaz dans tout le volume et de dynamique de perte de masse, via le suivi "lagrangien" de le paquet, il n'y a pas de problèmes de convergence dans cet essai numérique (voir Chapitre 4).

### D.1.2.3 Propriétés physiques

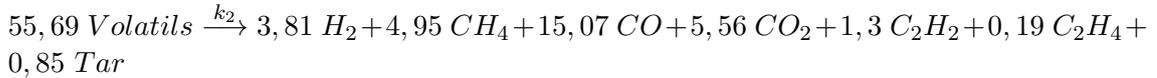
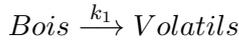
Les propriétés physiques des phases retenues pour la simulation sont décrites dans le Tableau D.4. La particule est sphérique. À savoir "Tar" signifie "goudrons" en français. Nous utiliserons le terme "Tar" car plus commode à utiliser pour la suite de cette étude.

Tableau D.4 – Propriétés des phases solides et gazeuses dans des conditions de pression atmosphérique et une température de 298 K,  $C_{p_{gaz}} = 1006,43 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ,  $C_{p_p} = 2310 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  et  $d_p=1 \text{ mm}$ .

Propriétés	N <sub>2</sub>	Tar	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	volatils	bois	C
$\mu$ (Pa·s.10 <sup>-5</sup> )	1,663	1,72	0,8411	1,75	1,37	1,087	1,03	1	1,72	–	–
$\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	1,138	956	0,08189	1,123	1,7878	0,6679	1,137	1,07	1	700	170
$\hat{M}$ (kg.mol <sup>-1</sup> )	28	640	2	28	44	16	28	26	24	24	12
$\lambda$ (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	0,0242	0,0454	0,1672	0,025	0,0145	0,0332	0,0214	0,0213	0,0454	0,173	0,0454

### D.1.2.4 Modèles de réactions chimiques

La particule de bois est constituée de 84,6 % de bois et le reste en élément carbone. La matière bois est traitée comme matière volatile qui se transforme, lors de la pyrolyse en gaz volatils puis ces gaz sont instantanément convertis en un mélange gazeux (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> etc...). Les réactions sont décrites de la manière suivante :



Avec :  $k_1 = 68572,67 \exp\left(-\frac{7,237833.10^7}{RT_p}\right) \text{ s}^{-1}$  et  $k_2 = 100 \text{ s}^{-1}$ .

La température de dévolatilisation (ou vaporisation),  $T_{vap}$  est fixée à 400 K, soit environ 127 °C. Cette température est un peu plus élevée que la température d'évaporation de l'eau, afin de s'assurer que la particule soit complètement sèche. La température de dévolatilisation permet de s'assurer que la réaction ne se déclenche pas trop tôt, car la réaction est régie par la température de la particule, et donc, par les constantes de cinétiques indiquées au préalable.

### D.1.2.5 Modèles de fermeture

#### Transfert fluide → particules

La loi de traînée utilisée dans les calculs est celle de Wen and Yu [348] :

$$C_{d,WY} = \begin{cases} 0,44\alpha_g^{-1,7} & \text{si } Re_p \geq 1000 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0,15Re_p^{0,687}\right) \alpha_g^{-1,7} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{D.7})$$

Les calculs ne prennent en compte que les termes de traînée et de pression dans le transfert de quantité de mouvement (pas de terme de masse ajoutée, ni de portance, ni de force de pression turbulente).

### **Modèle de collision**

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle, basé sur l'approche linéaire de ressort amorti, en négligeant les forces de friction et tangentielles, avec les paramètres suivants : une constante de raideur  $k = 1000 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,9$ . Ces propriétés sont représentatives de la physique bien que dans notre cas, la vitesse d'entrée du gaz ne soit pas suffisante pour mettre en mouvement la particule.

Dans ces simulations, les forces gravitationnelles ne sont pas prises en compte.

### **Modèle de turbulence**

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz. Les vitesses de gaz étudiées sont relativement faibles et ne nécessitent donc aucun modèle de turbulence.

### **Modèle de transferts thermiques**

Aucun modèle de radiation n'a été pris en compte pour ces simulations. Seuls les transferts par convection et diffusion thermique sont mis en place.

#### **D.1.2.6 Conditions initiales**

Le domaine est initialisé avec de l'azote à 99,99 %, de  $1.10^{-6}$  % de Tar, de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{H}_2$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{CO}$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{CO}_2$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{CH}_4$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{C}_2\text{H}_2$ , immobiles à 1000K, un taux de présence nul pour les particules. Au premier pas de temps, la particule sera injectée sans vitesse au milieu de la colonne, avec une température initiale de 300K.

#### **D.1.2.7 Conditions aux limites**

La grille de fluidisation correspond à une entrée pour le mélange gazeux où une vitesse est imposée, et à un mur pour les particules. Ce mélange gazeux en entrée est constitué de : 99,99 % de  $\text{N}_2$ , de  $1.10^{-6}$  % de Tar, de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{H}_2$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{CO}$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{CO}_2$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{CH}_4$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{C}_2\text{H}_4$ , de  $1.10^{-6}$  % de  $\text{C}_2\text{H}_2$ . La sortie de la colonne de fluidisation est une sortie libre pour le gaz, et un mur pour les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules. Une vitesse est imposée de  $0,1 \text{ m.s}^{-1}$ .

Le gaz entre à une température de 1000K tandis que la particule est injectée au milieu du réacteur, avec une température initiale de 300K.

#### **D.1.2.8 Déroulement d'une simulation**

Nous avons traité un seul cas de pyrolyse avec une cinétique chimique décrite ci-dessus. Nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur la variation de perte de masse au

## D.1. Validation des données d'entrée thermiques et chimiques : analyse des simulations numériques.

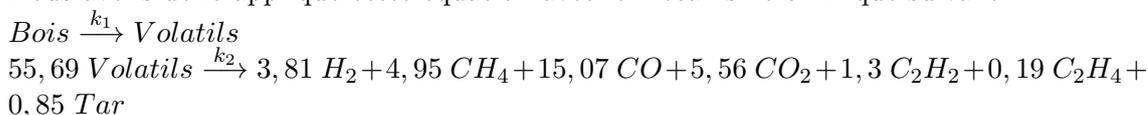
cours du temps, afin de vérifier la cinétique chimique de la réaction, ainsi que la composition finale de gaz produits en sortie du réacteur. Pour cela, nous enregistrons donc le suivi des propriétés de la particule et le bilan gazeux sur la surface de sortie du réacteur. La simulation permet de modéliser la pyrolyse sur un temps physique de 25 s, en 2 ou 3 jours sur 4 processeurs.

### D.1.2.9 Résultats

Afin de vérifier théoriquement si la dynamique des réactions chimiques est respectée, nous nous sommes appuyés sur le modèle de cinétiques chimiques permettant de décrire la variation de perte de masse en fonction du temps, en appliquant la température de la particule obtenue via la simulation, telle que :

$$m_p(t + \Delta t) = (1 - f_{v,0})m_{p,0} + [m_p(t) - (1 - f_{v,0})m_{p,0}]exp(-k\Delta t) \quad (D.8)$$

Nous avons donc appliqué cette équation avec le mécanisme chimique suivant :



Avec :  $k_1 = 68572,67 exp\left(-\frac{7,237833 \cdot 10^4}{RT_p}\right) s^{-1}$  et  $k_2 = 100 s^{-1}$ .

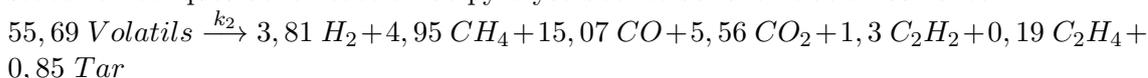
Comme la deuxième réaction est quasi-instantanée, et que celle qui correspond à la transformation de solide (bois) en gaz (volatils) est la première, nous nous contenterons de résoudre théoriquement la première réaction (en appliquant l'équation (D.8)), avec  $k = k_1$  comme cinétique chimique. Ce qui donne les résultats de perte de masse présentés en Figure D.5.

Les courbes se superposent complètement. Le modèle respecte donc bien les consignes indiquées dans le code DEM. La décroissance décrite par les courbes est très rapide de l'ordre de 6 s, nous sommes donc bien dans le cas d'une pyrolyse rapide. De même, nous avons constaté que la masse volumique de la particule obtenue par la simulation correspond bien à l'équivalence du rapport Masse/Volume de la particule au cours du temps.

Puis, nous avons également regardé la composition des gaz de sortie, en fraction massique, comme nous pouvons le voir dans la Figure D.6.

Nous pouvons voir sur cette Figure D.6 que nous avons une production de gaz à partir du déclenchement de la réaction de pyrolyse, soit aux alentours de 1 s si nous nous référons à l'évolution de perte de masse en Figure D.5. Donc la production de gaz coïncide bien avec la variation de la masse. Nous obtenons par ailleurs un pic de variation de production de gaz à partir de 3 s, correspondant à la moitié de la décroissance de la masse de la particule, soit au moment précis où la variation de perte de masse est moins importante.

Pour pouvoir vérifier notre bilan massique, nous nous sommes basés sur les coefficients stoechiométriques de la réaction de pyrolyse décrite dans la relation suivante :



C'est-à-dire que pour 55,69 mol de volatils, nous devrions retrouver en sortie 3,81 mol de  $H_2$  par exemple. Pour cela, à partir des fraction massiques, nous pouvons déduire les quantités de matières produites en fin de réaction et les comparer à celles de la réaction décrite ci-dessus. Pour déduire ces quantités de matières, nous devons passer par plusieurs étapes de calcul :

D. Cas tests de validation des transferts thermiques et chimiques à l'échelle d'une particule

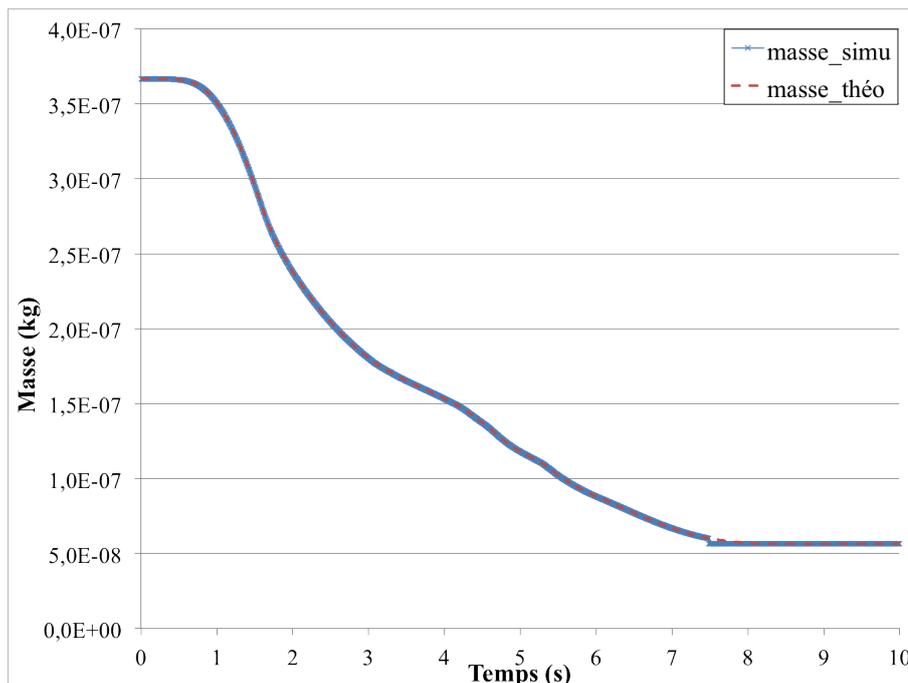


Figure D.5 – Perte de masse de la particule évaluée théoriquement et obtenue via la simulation en fonction du temps.

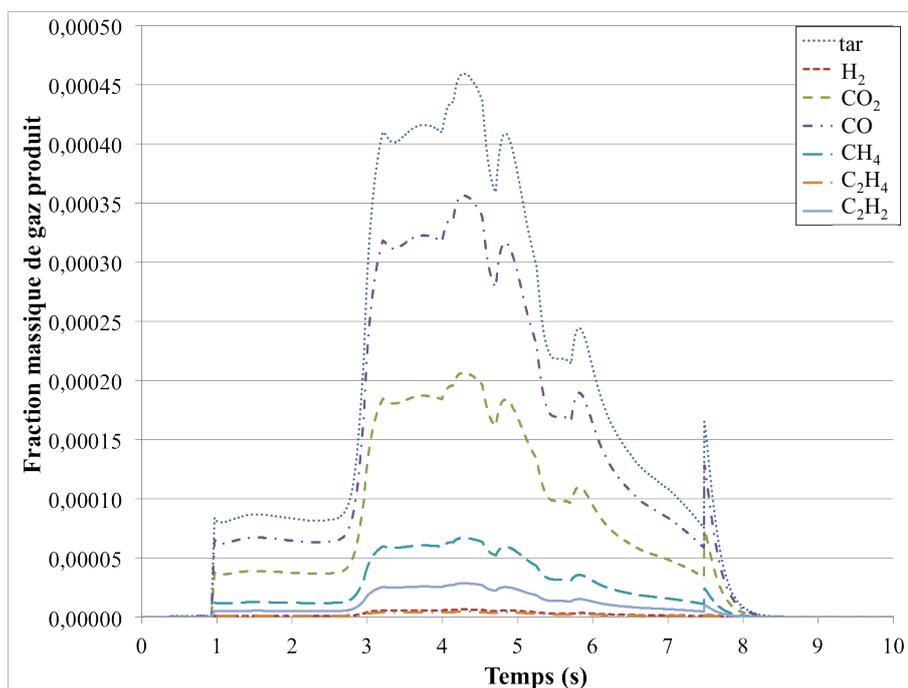


Figure D.6 – Fractions massiques des gaz produits issus de pyrolyse en fonction du temps.

- la première étape consiste à calculer la somme de toutes les fractions,  $x_{g,i}$ , d'une espèce gazeuse  $g$ , enregistrées au cours du temps (avec un pas de temps constant) pour en déduire la fraction massique totale,  $X_{g,tot}$  :

D.1. Validation des données d'entrée thermiques et chimiques : analyse des simulations numériques.

$$X_{g,tot} = \sum_{i=1}^N x_{g,i} \quad (D.9)$$

- la deuxième étape permet de déduire la fraction massique d'une espèce gazeuse ( $g$ ),  $XX_g$ , par rapport aux gaz produits au cours de la pyrolyse :

$$XX_g = \frac{X_{g,tot}}{\sum_{g=CO,CO_2,H_2,CH_4,C_2H_2,C_2H_4} X_{g,tot}} \quad (D.10)$$

- à présent, nous avons la proportion de gaz obtenue à partir de tous les gaz produits, il faut maintenant ramener cette proportion à une quantité de matière, et ceci se fait par rapport à la quantité de matière injectée initialement ( $m_{ini} = f_{v,0} \cdot m_{p,0}$ ;  $n_{ini} = \frac{m_{ini}}{\widehat{M}_{bois}}$ , avec  $\widehat{M}_{bois}$  la masse molaire du bois), qui constitue notre troisième étape :

$$n_g = XX_g \cdot \frac{m_{ini}}{\widehat{M}_g} \quad (D.11)$$

- enfin, en quatrième étape, pour retrouver le pourcentage massique de gaz créé, il suffit de diviser par la quantité de matière injectée initialement :

$$\nu_g(\times 100) = \frac{n_g}{n_{ini}} \cdot 100 \quad (D.12)$$

Ces résultats sont résumés dans le tableau qui suit D.5.

Tableau D.5 – Comparaison des résultats issus de simulations avec les données de réactions de pyrolyse : analyse basée sur la comparaison des coefficients stoechiométriques de la réaction de pyrolyse et la production de gaz en sortie du réacteur modélisé.

Entité	tar	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CO	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
$X_{g,tot}$	5,766E-05	8,077E-07	2,593E-05	4,473E-05	8,400E-06	5,639E-07	3,579E-06
$XX_g$	4,070E-01	5,701E-03	1,830E-01	3,157E-01	5,930E-02	3,981E-03	2,526E-02
$n_g$	1,019E-06	4,568E-06	6,666E-06	1,807E-05	5,940E-06	2,278E-07	1,557E-06
$\nu_g(\times 100)$	<b>1,526</b>	<b>6,842</b>	<b>9,984</b>	<b>27,06</b>	<b>8,89</b>	<b>0,3412</b>	<b>2,332</b>
$\frac{\nu_g,ini}{\nu_g}$	8,500E-01	3,810E+00	5,560E+00	1,507E+01	4,950E+00	1,900E-01	1,300E+00
$\frac{\nu_g,ini}{\nu_{bois}}$	1,526E-02	6,841E-02	9,984E-02	2,706E-01	8,888E-02	3,412E-03	2,334E-02
$\frac{\nu_g,ini}{\nu_{bois}} \times 100$	<b>1,526</b>	<b>6,841</b>	<b>9,984</b>	<b>27,06</b>	<b>8,888</b>	<b>0,3412</b>	<b>2,334</b>

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau D.5, les résultats mis en "**gras**" correspondent aux coefficients stoechiométriques ramenés à 100 moles de bois, et en comparant ceux issus de la simulation à ceux identifiés dans la réaction de pyrolyse, les résultats sont identiques. Ce qui signifie que les conditions de cinétiques chimiques sont correctement décrites par la simulation.

Nous avons donc vérifié que les conditions de cinétiques chimiques sont respectées, que ce soit en terme de dynamique de perte de masse ou de quantités de gaz produits au cours de la réaction. Nous avons également vérifié la cohérence des modèles de transferts thermiques convectifs et radiatifs dans les sections précédentes. Nous pouvons à présent simuler le cas expérimental de pyrolyse, après avoir identifié les paramètres thermiques appropriés.

## D.2 Simulation de la pyrolyse à l'échelle de la particule

### D.2.1 Identification des propriétés d'échanges à la surface de la particule

Dans cette partie, nous cherchons à comprendre le fonctionnement du modèle de transfert radiatif inclus dans Ansys Fluent, vérifier son fonctionnement par rapport à des modèles analytiques théoriques. Pour cela, nous avons mis en place des cas simples de référence à l'échelle d'une particule isolée, dont la température est suivie au cours du temps en lagrangien.

#### D.2.1.1 Description du modèle analytique

L'objectif de la mise en place d'un modèle analytique est de pouvoir comparer la théorie avec les données issues de la simulation. Il s'agit là de vérifier la cohérence des résultats présentés par le code DEM pour des cas de référence simples, c'est-à-dire à l'échelle d'une seule particule (1 particule/paquet), afin que l'on puisse procéder à une mise en équation élémentaire à partir d'un bilan de flux thermiques (radiation et convection).

De plus, dans la simulation numérique du code DEM les particules sont considérées par défaut comme thermiquement fines, c'est-à-dire avec une faible résistance thermique, et homogènes, ce qui signifie qu'il n'y a pas de gradient de température au sein de la particule, et donc pas de terme de conduction à l'intérieur de celle-ci.

Pour prédire son comportement, nous avons simplifié le problème en négligeant les transferts par conduction entre le gaz et la particule, due à la faible conductivité du gaz ( $\lambda_{gaz}=0,0242$ ). De plus, le gaz étant considéré comme un corps transparent, c'est-à-dire que la phase fluide n'entre pas en compte dans le bilan radiatifs, le gaz n'émet ni absorbe le rayonnement, émis principalement par les parois de la colonne. Nous ne tenons pas compte non plus du facteur de forme entre les murs du four à base carrée avec la particule sphérique. Ceci étant donné que la particule seule ne peut échanger essentiellement qu'avec les parois d'un point de vue rayonnement, et par convection avec le gaz. Nous considérerons que le gaz est à même température que la paroi. En effet, ce dernier entre dans la colonne, avec une température de 920K, et les murs sont imposés isothermes à même température (voir section D.2.1.7).

Les échanges de chaleur seront donc considérés entre la particule et une température extérieure équivalente à 920K.

Dans le cas d'un échange par rayonnement et par convection, pour ce modèle analytique simplifié, nous avons le bilan énergétique suivant :

$$Q = Q_{rad} + Q_{conv}$$

$$Avec : \begin{cases} Q_{rad} = \varepsilon\sigma S(T_{ext}^4 - T_p^4) \\ Q_{conv} = h_{conv}S(T_{ext} - T_p) \end{cases} \quad (D.13)$$

Le terme de transfert par rayonnement peut être linéarité de la manière suivante :

$$Q_{rad} = \varepsilon\sigma(T_p^3 + T_p^2T_{ext} + T_pT_{ext}^2 + T_{ext}^3)(T_{ext} - T_p)$$

$$simplifié sous la forme : Q_{rad} = hS(T_{ext} - T_p) \quad (D.14)$$

Le bilan s'écrira donc comme suivant :

$$m_p C_{pp} \frac{dT_p}{dt} = hS(T_{ext} - T_p) + h_{conv}S(T_{ext} - T_p) \quad (D.15)$$

Enfin dans le cas d'une condition de Dirichlet (température fixée et connue) aux bornes du domaine, le schéma général s'applique directement [257]. Par intégration, pour un pas de temps constant, l'équation devient :

$$\begin{aligned} m_p C_{pp} \frac{T_p(t) - T_p(t-1)}{\Delta t} &= hS(T_{ext} - T_p(t)) + h_{conv}S(T_{ext} - T_p(t)) \\ \iff \frac{m_p C_{pp}}{\Delta t} T_p(t) - \frac{m_p C_{pp}}{\Delta t} T_p(t-1) &= (h + h_{conv})S(T_{ext} - T_p(t)) \\ \iff \left( \frac{m_p C_{pp}}{\Delta t} + (h + h_{conv})S \right) T_p(t) &= (h + h_{conv})S T_{ext} + \frac{m_p C_{pp}}{\Delta t} T_p(t-1) \\ \iff T_p(t) &= \frac{(h + h_{conv})S T_{ext} + \frac{m_p C_{pp}}{\Delta t} T_p(t-1)}{\left( \frac{m_p C_{pp}}{\Delta t} + (h + h_{conv})S \right)} \\ \iff T_p(t) &= \frac{(h + h_{conv})T_{ext} + \frac{\rho_p C_{pp} r_p}{3\Delta t} T_p(t-1)}{\left( \frac{\rho_p C_{pp} r_p}{3\Delta t} + (h + h_{conv}) \right)} \end{aligned} \quad (D.16)$$

Nous appliquons donc directement cette méthode numérique pour faire la comparaison avec nos données de simulation en faisant varier les paramètres régissant cette loi ( $C_{pp}$  et  $h_{conv}$  et d'évaluer leur influence sur la température finale de la particule.

### D.2.1.2 Maillages & Géométries numériques

Il s'agit d'une colonne à base carrée de 40 cm de haut et 20 cm de côté. Afin d'avoir un maillage structuré, les cellules sont sous forme d'hexaèdre de 2 cm de côté.

Le maillage est donc constitué de 10 cellules par arête et 20 cellules sur la hauteur, soit 2 000 mailles en totalité.

### D.2.1.3 Taille des paquets

Nous avons effectué différents tests avec 1 particule par paquet uniquement, puisque nous avons vérifié au préalable dans la section précédente que le code DEM prenait bien en compte le nombre de particules modélisées (que ce soit en augmentant le nombre de particules par paquet, ou le nombre de particules en conservant 1 particule par paquet), sachant que la taille des particules est de 10,9 mm. Ce test repose sur la base des conditions opératoires expérimentales de la pyrolyse d'une particule de bois (tourillon cylindrique de 8mm de diamètre et 4cm de long, ce qui représente en surface équivalente, une particule sphérique de 10,9 mm de diamètre) dans un four cylindrique.

Le maillage est relativement grand, car nous ne souhaitons pas observer l'écoulement du fluide, mais faire des bilans thermiques dans tout le volume, pour respecter les critères de convergence exposés dans le Chapitre 4 ( $\Delta z_{maille} = 2 \cdot d_{paquet}$ ).

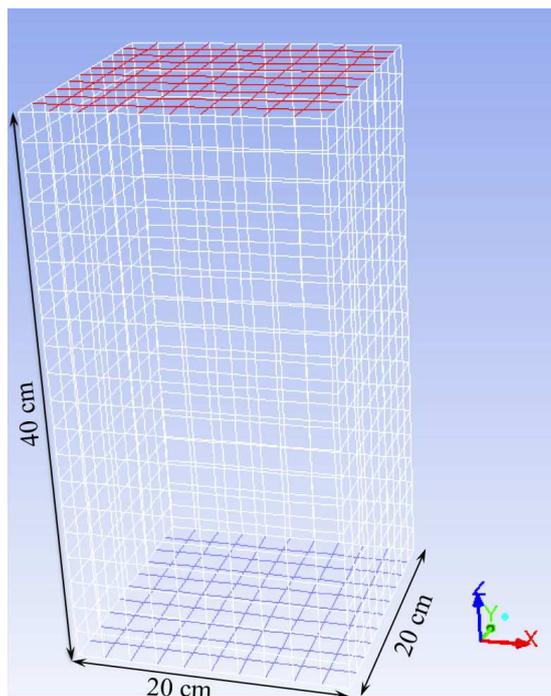


Figure D.7 – Maillage et géométrie utilisés pour la simulation d'une particule froide introduite au sein d'un gaz chaud.

Tableau D.6 – Propriétés des phases solides et gazeuse dans des conditions de pression atmosphérique et une température de 298 K.

Propriétés	Gaz (Azote)	Particules (Bois)
Viscosité dynamique ( $\text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$ )	$1,663.10^{-5}$	–
Masse volumique ( $\text{kg.m}^{-3}$ )	1,138	670
Diamètre (mm)	–	10,9
$C_p$ ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	1006,43	2000-5000
$\lambda$ ( $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ )	0,0242	–

#### D.2.1.4 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des phases retenues pour la simulation sont décrites dans le Tableau D.6. Les particules sont sphériques et monodisperses.

#### D.2.1.5 Modèles de fermeture

##### Transfert fluide $\rightarrow$ particules

La loi de trainée utilisée dans les calculs est celle de Wen and Yu [348] :

$$C_{d,WY} = \begin{cases} 0.44\alpha_g^{-1.7} & \text{si } Re_p \geq 1000 \\ \frac{24}{Re_p} \left(1 + 0.15Re_p^{0.687}\right) \alpha_g^{-1.7} & \text{sinon.} \end{cases} \quad (\text{D.17})$$

Les calculs ne prennent en compte que les termes de traînée et de pression dans le transfert de quantité de mouvement (pas de terme de masse ajoutée, ni de portance, ni de force de pression turbulente). Il n'y a pas de transfert de masse.

### **Modèle de collision**

Le modèle de collision interparticulaire et particules-parois est celui de sphère molle, basé sur l'approche linéaire de ressort amorti, en négligeant les forces de friction et tangentielles, avec les paramètres établis par rapport à ceux de la littérature (voir Chapitre 4) : une constante de raideur  $k = 1000 \text{ N.m}^{-1}$  et un coefficient de restitution  $e = 0,9$ .

Dans ces simulations, les forces gravitationnelles ne sont pas prises en compte, et bien que la durée de la simulation soit longue (de l'ordre d'une centaine de secondes), la particule n'a le temps d'arriver à hauteur des murs pour pouvoir rebondir car la vitesse de fluide est très faible (voir section D.2.1.7).

### **Modèle de turbulence**

Aucun modèle de turbulence n'a été pris pour le gaz. Car, il n'y a pas de lit fluidisé dans notre cas. Et les vitesses de gaz étudiées sont tellement faibles qu'elles ne nécessitent aucun modèle de turbulence.

### **Modèle de transferts thermiques**

Le modèle de radiation pris en compte pour ces simulations est décrit suivant les équations (C.7) (C.9). Les transferts par convection et diffusion thermique sont également mis en place.

#### **D.2.1.6 Conditions initiales**

Le domaine est initialisé avec de l'air immobile à 920K, un taux de présence nul pour les particules. Au premier pas de temps, la particule sera injectée sans vitesse au milieu de la colonne, avec une température initiale de 315K.

#### **D.2.1.7 Conditions aux limites**

La grille de fluidisation correspond à une entrée pour le gaz où une vitesse est imposée, et à un mur pour les particules. La sortie de la colonne de fluidisation est une sortie libre pour le gaz, et un mur pour les particules. La condition aux limites aux parois est de type adhérence pour le gaz (vitesse tangentielle nulle à la paroi), et chocs inélastiques pour les particules. Une vitesse est imposée de  $9.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ , correspondant à la vitesse entrante des expériences de pyrolyse.

Les murs (parois de la colonne) ont une émissivité de 0,9 et une température imposée à 920K. Le gaz entre à une température de 920K tandis que la particule est injectée au milieu du réacteur, avec une température initiale de 315K.

### **D.2.1.8 Déroulement d'une simulation**

Nous avons traité plusieurs cas afin de pouvoir vérifier l'influence du paramètre de capacité thermique ( $Cp_p$ ) et le coefficient de convection ( $h_{conv}$ ) sur le bilan de transfert thermique entre la phase gazeuse et la phase particulaire (voir Tableau D.6).

Ainsi, nous avons mis en place 3 tests différents entre 130s et 150s physiques :

1. un test de variation de  $Cp_p$  (avec et sans convection) ;
2. un test avec gaz (avec convection) ;
3. un test sans gaz (sans convection).

Le temps de calcul était d'environ 24h à 48h. Cela dépendait des conditions et des pas de temps (pour prendre en compte les transferts radiatifs, le pas de temps de la particule pouvait varier d'une simulation à l'autre, dus à des transferts trop intenses (changement de température trop élevée entre deux pas de temps)).

### **D.2.1.9 Résultats**

Les premiers résultats ont permis de mettre en évidence l'influence du gaz présent dans la colonne, même à très faible vitesse. Car, en effet, nos premiers résultats de comparaison entre le modèle analytique et la simulation numérique ne coïncidaient pas, et nous nous sommes rendus compte que cela était dû à l'influence du gaz, et donc les transferts convectif au sein du four (voir Figure D.8).

Il s'agit donc des cas tests 2 et 3 (voir section D.2.1.8). Le cas sans convection constitue au niveau de la simulation un test numérique de l'échauffement de la particule sans gaz à l'intérieur (sous vide), et d'un point de vue théorique, un cas en imposant  $h_{conv} = 0$   $\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Tandis que le cas avec convection, correspond à la simulation représentative de l'expérience de pyrolyse rapide menée au sein du laboratoire LERMAB (voir Chapitre 5). Pour les deux cas tests, le  $Cp_p$  de la particule est équivalent à  $3200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . On peut donc percevoir que la particule s'échauffe plus vite en tenant compte des transferts convectifs que sans convection. Ce comportement est "logique" étant donné que dans ce cas, la particule ne peut que s'échauffer (gaz et parois à 920K), initialisée à 315K.

Entre les courbes théoriques et numériques, nous avons un écart maximum de 3% entre les courbes. On peut donc conclure que les résultats issus de la simulation sont cohérents. La source d'erreur entre les deux études peut provenir du fait que nous n'avons pas tenu du facteur de forme pour les transferts radiatifs entre la paroi de la colonne hexaédrique et la particule sphérique. Néanmoins l'évolution des courbes se suivent relativement bien.

Dans les résultats qui suivent, nous avons voulu regarder l'influence des paramètres régissant les transferts thermiques, c'est-à-dire, la variation du  $Cp_p$  et du  $h_{conv}$ , sur la montée en température de la particule. Nous avons testé seulement 4 valeurs de  $Cp_p$  numériquement (voir Figure D.9 en (a)), car, comme les résultats analytiques reproduisent bien les données issues des simulations (voir Figure D.8), nous avons convenu d'identifier l'évolution de la température de la particule suivant les résultats théoriques (modèle analytique).

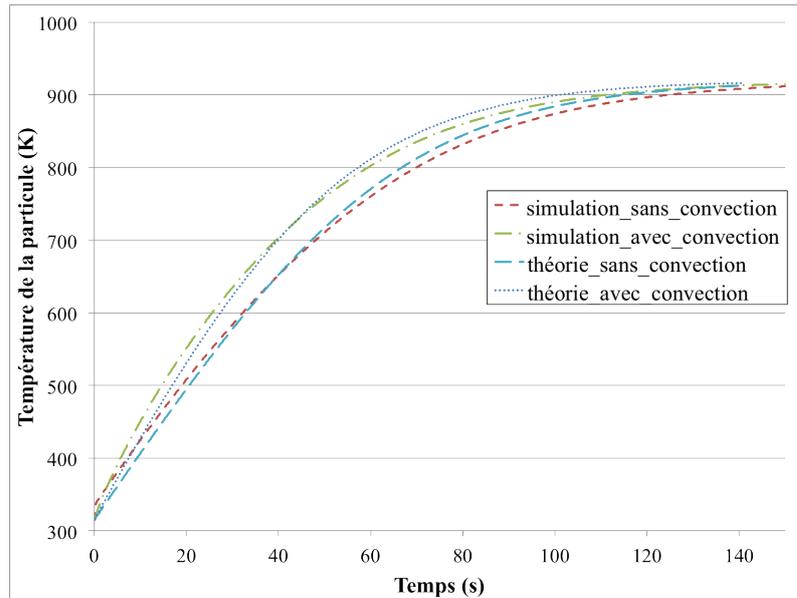


Figure D.8 – Résultats comparatifs entre la simulation et le modèle analytique mis en place avec et sans convection pour un  $C_p = 3200 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ . Le cas "sans convection" correspond à un transfert convectif de  $h=0 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  pour le modèle analytique et une simulation sans gaz pour le code DEM. Le cas "avec convection" correspond à un transfert convectif de  $h=15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$  pour le modèle analytique et une simulation avec gaz pour le code DEM.

Comme nous pouvons le voir dans la Figure D.9, les résultats décrits en (a) issus de la simulation et ceux en (b), permettent de traduire l'influence de la capacité calorifique de la particule en la faisant varier de 2000 à 5000  $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$  avec un  $h_{conv}$  de  $15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ , qui colle au mieux avec nos données numériques sachant que le terme de transfert convectif est défini par la loi de Ranz & Marshall [272] (voir équation (C.12)). Pour avoir un ordre d'idée, nous avons calculé le  $h_{conv}$  à partir de cette loi, pour une vitesse de particule égale à celle du gaz ( $u_p = 9.10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ ), dont il résulte une valeur de  $5 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ . Ce n'est pas exactement la même que celle trouvée analytiquement, mais il est fort probable que la vitesse de la particule ne soit pas la bonne.

Ainsi, plus le  $C_{p_p}$  de la particule diminue et plus sa température augmente rapidement. Ce qui est cohérent car la particule nécessite moins d'énergie pour changer de température pour des  $C_{p_p}$  petits que l'inverse. En effet, la définition de cette grandeur est la suivante : "La capacité thermique (ou capacité calorifique) d'un corps est une grandeur permettant de quantifier la possibilité qu'a un corps d'absorber ou restituer de l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie. La capacité thermique est l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin. " [3]. Et inversement pour le coefficient de convection, plus  $h_{conv}$  est petit, plus l'évolution de la température est faible. Le transfert par convection améliore les transferts de chaleur entre la particule (froide) et la phase gazeuse (chaude). Cette dernière affirmation confirme les résultats obtenus dans la section D.1.1.8, ainsi que la bonne prise en compte du couplage hydro-thermo (amélioration des transferts thermiques due à l'augmentation du  $h_{conv}$ , et donc à la croissance de la vitesse des phases).

Nous pouvons donc déduire dans cette partie que les transferts sont bien pris en compte et sont cohérents par rapport aux équations régissant les transferts thermiques inclus dans le code DEM.

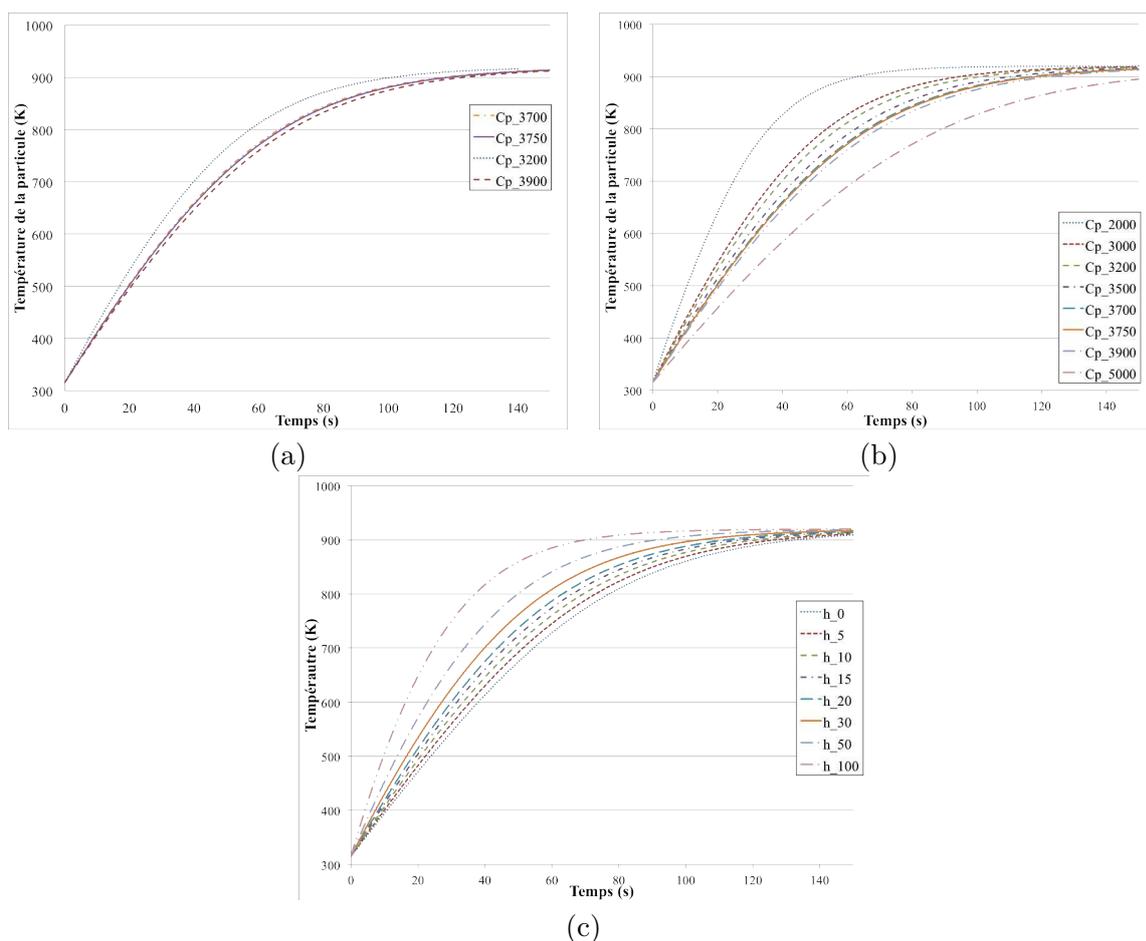


Figure D.9 – Résultats, issus des simulations et du modèle analytique, sur le suivi de la température de la particule en fonction du temps; (a) : Résultats numériques avec la variation de la capacité calorifique de la particule ( $C_p$ ,  $h=15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ); (b) : résultats théoriques (modèle analytique) avec la variation de la capacité calorifique de la particule ( $C_p$ ,  $h=15 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ ); et (c) : résultats théoriques (modèle analytique) avec la variation du coefficient convectif de transfert de chaleur ( $h$ ,  $C_p=3700 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ).



# Bibliographie

- [1] Connaissance des energies, [www.connaissancedesenergies.org](http://www.connaissancedesenergies.org).
- [2] <http://www.repotec.at>.
- [3] l'encyclopedie libre, [www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org).
- [4] [www.gaz-naturel-neuchatel.ch](http://www.gaz-naturel-neuchatel.ch).
- [5] [www.lcm-metaux.com](http://www.lcm-metaux.com).
- [6] [www.uved.univ-perp.fr](http://www.uved.univ-perp.fr).
- [7] Ansys fluent theory guide, <http://www.ansys.com>, 2012.
- [8] Database for biomass and waste, [www.ecn.nl](http://www.ecn.nl), 2014.
- [9] <http://www.wolframalpha.com>, 2014.
- [10] AR Abrahamsen and D Geldart. Behaviour of gas-fluidized beds of fine powders part i. homogeneous expansion. *Powder technology*, 26(1) :35–46, 1980.
- [11] Pradeep K Agarwal. Transport phenomena in multi-particle systems—Niv. heat transfer to a large freely moving particle in gas fluidized bed of smaller particles. *Chemical engineering science*, 46(4) :1115–1127, 1991.
- [12] International Energy Agency. World energy outlook, 2010.
- [13] Ravindra K Agrawal. Kinetics of reactions involved in pyrolysis of cellulose ii. the modified kilzer-bioid model. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 66(3) :413–418, 1988.
- [14] Jesper Ahrenfeldt, Troels Hørding Pedersen, Ulrik Birk Henriksen, and Jesper Schramm. Ford vsg 411 fueled by producer gas from a two-stage gassifier. In *1st World Conference and Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, 2000.
- [15] BJ Alder and TEf Wainwright. Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, 27(5) :1208–1209, 1957.
- [16] Raimo Alen, Pia Oesch, and Eeva Kuoppala. Py-gc/aed studies on the thermochemical behavior of softwood. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 35(2) :259 – 265, 1995.
- [17] Daniel Aleon, Patrice Chanrion, and Gilles Negrie. *Séchage du bois : Guide pratique*. CTBA, 1990.

- [18] Mike P Allen, Dominic J Tildesley, et al. Computer simulation of liquids. 1987.
- [19] SS Alves and JL Figueiredo. Kinetics of cellulose pyrolysis modelled by three consecutive first-order reactions. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 17(1) :37–46, 1989.
- [20] T Bo Anderson and Roy Jackson. Fluid mechanical description of fluidized beds. equations of motion. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 6(4) :527–539, 1967.
- [21] Michael Jerry Antal, Gabor Varhegyi, and Emma Jakab. Cellulose pyrolysis kinetics : revisited. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(4) :1267–1275, 1998.
- [22] Gérard ANTONINI. Traitements thermiques des déchets. *Techniques de l'ingénieur*, 2005.
- [23] Josep Arnaldos and Joaquim Casal. Prediction of transition velocities and hydrodynamical regimes in fluidized beds. *Powder Technology*, 86(3) :285 – 298, 1996.
- [24] JR Arthur. Reactions between carbon and oxygen. *Trans. Faraday Soc.*, 47 :164–178, 1951.
- [25] Olivier Authier, Monique Ferrer, Guillaïn Mauviel, Az-Eddine Khalfi, and Jacques Lédé. Wood fast pyrolysis : comparison of lagrangian and eulerian modeling approaches with experimental measurements. *Industrial & engineering chemistry research*, 48(10) :4796–4809, 2009.
- [26] BV Babu and AS Chaurasia. Modeling for pyrolysis of solid particle : kinetics and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 44(14) :2251–2275, 2003.
- [27] Rangan Banerjee. Comparison of options for distributed generation in india. *Energy Policy*, 34(1) :101–111, 2006.
- [28] Michel Bardet, Sabine Hediger, Guillaume Gerbaud, Serge Gambarelli, Jean F Jacquot, Marie F Foray, and Andrée Gadelle. Investigation with  $^{13}\text{C}$  nmr, epr and magnetic susceptibility measurements of char residues obtained by pyrolysis of biomass. *Fuel*, 86(12) :1966–1976, 2007.
- [29] M Barrio, Benny Gøbel, H Risnes, Ulrik Birk Henriksen, JE Hustad, and LH Sørensen. Steam gasification of wood char and the effect of hydrogen inhibition on the chemical kinetics. In *Conference on Progress in Thermochemical Biomass Conversion*, 2000.
- [30] AP. Baskakov, VG. Tuponogov, and NF. Filippovsky. A study of pressure fluctuations in a bubbling fluidized bed. *Powder Technology*, 45(2) :113–117, 1986.
- [31] MM Baum and PJ Street. Predicting the combustion behaviour of coal particles. *Combustion science and technology*, 3(5) :231–243, 1971.
- [32] Rolf Bayerbach and Dietrich Meier. Characterization of the water-insoluble fraction from fast pyrolysis liquids (pyrolytic lignin). part iv : Structure elucidation of oligomeric molecules. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1) :98–107, 2009.
- [33] L. Benabou. Mécanique des solides déformables, [www.mecaweb.free.fr](http://www.mecaweb.free.fr), 2013.

- [34] DJ. Bernasconi, ME. Fandrich, and C. Hogue. Experimental 3-d impact analysis. *Multibody System Dynamics*, 1(4) :361–379, 1997.
- [35] Wolfgang Bertsch. Multidimensional gas chromatography. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2006.
- [36] Amitava Bhattacharya, Lyle Salam, MP Dudukovic, and Babu Joseph. Experimental and modeling studies in fixed-bed char gasification. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25(4) :988–996, 1986.
- [37] R Bilbao, JF Mastral, J Ceamanos, and ME Aldea. Modelling of the pyrolysis of wet wood. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 36(1) :81–97, 1996.
- [38] Colomba Di Blasi. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers. *Chemical engineering science*, 55(15) :2931–2944, 2000.
- [39] F. Bonniol, C. Sierra, R. Occelli, and L. Tadrist. Experimental study of the interaction of a dense gas–solid fluidized bed with its air-plenum. *Powder Technology*, 202(1D3) :118 – 129, 2010.
- [40] Michael L Boroson, Jack B Howard, John P Longwell, and William A Peters. Product yields and kinetics from the vapor phase cracking of wood pyrolysis tars. *AIChE Journal*, 35(1) :120–128, 1989.
- [41] Fabien Bova. L’observatoire national des ressources en biomasse, evaluation des ressources disponibles en france. *FranceAgriMer*, 2012.
- [42] Carmen Branca, Alessandro Albano, and Colomba Di Blasi. Critical evaluation of global mechanisms of wood devolatilization. *Thermochimica acta*, 429(2) :133–141, 2005.
- [43] Carmen Branca, Antonella Iannace, and Colomba Di Blasi. Devolatilization and combustion kinetics of *quercus cerris* bark. *Energy & fuels*, 21(2) :1078–1084, 2007.
- [44] TE Broadhurst. Particle oscillation in fluidized beds. *Encyclopedia of Fluid Mechanics*, 4 :781–815, 1986.
- [45] Cora Bulmău, Cosmin MĂRCULESCU, Adrian BADEA, and Tiberiu APOSTOL. Pyrolysis parameters influencing the bio-char generation from wooden biomass. 2010.
- [46] Heidi C Butterman and Marco J Castaldi. Syngas production via co<sub>2</sub> enhanced gasification of biomass fuels. *Environmental Engineering Science*, 26(4) :703–713, 2009.
- [47] CE Byrne and DC Nagle. Carbonization of wood for advanced materials applications. *Carbon*, 35(2) :259–266, 1997.
- [48] C Cadile, F Topin, and L Tadrist. Etude dynamique et thermique d’Un lit fluidisé dense en euler-lagrange/dem. In *SFT*, 2013.
- [49] C Cadile, F Topin, and L Tadrist. La gazification de la biomasse : etude dynamique de couplage 3d en euler-lagrange/dem. In *XIV<sup>eme</sup> Congres SFGP, Lyon*, 2013.
- [50] Charles S Campbell and Christopher E Brennen. Computer simulation of granular shear flows. *Journal of Fluid Mechanics*, 151 :167–188, 1985.

- [51] C.S. Campbell. Simulation. *Powder Technology Handbook*, Second edition :777D794, 1997.
- [52] Kévin Candelier, Stéphane Dumarçay, Anélie Pétrissans, Mathieu Pétrissans, Pascal Kamdem, and Philippe Gérardin. Thermodesorption coupled to gc–ms to characterize volatiles formation kinetic during wood thermodegradation. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 101 :96–102, 2013.
- [53] Rachel Calvet Alain Chamayou J.A. Dodds Fabienne Espitalier Elisabeth Rodier Alain de Ryck Pierre Guigon Khashayar Saleh Arnaud Delebarre Jean-Jacques Maurice Cendrine Gatumel, Henri Berthiaux. Sciences et technologies des poudres, www.nte.mines-albi.fr, 2007.
- [54] Benjapon Chalermsoinsuwan, Dimitri Gidaspow, and Pornpote Piumsomboon. Two- and three-dimensional cfd modeling of geldart a particles in a thin bubbling fluidized bed : Comparison of turbulence and dispersion coefficients. *Chemical Engineering Journal*, 171(1) :301–313, 2011.
- [55] Wai-Chun R Chan, Marcia Kelbon, and Barbara B Krieger. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle. *Fuel*, 64(11) :1505–1513, 1985.
- [56] Jian Chang, Gang Wang, Jinsen Gao, Kai Zhang, Honggang Chen, and Yongping Yang. Cfd modeling of particle–particle heat transfer in dense gas-solid fluidized beds of binary mixture. *Powder Technology*, 217 :50–60, 2012.
- [57] Sydney Chapman and Thomas George Cowling. *The mathematical theory of non-uniform gases : an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases*. Cambridge university press, 1970.
- [58] ST Chaudhari, AK Dalai, and NN Bakhshi. Production of hydrogen and/or syngas (h<sub>2</sub>+ co) via steam gasification of biomass-derived chars. *Energy & fuels*, 17(4) :1062–1067, 2003.
- [59] F Chejne and JP Hernandez. Modelling and simulation of coal gasification process in fluidised bed. *Fuel*, 81(13) :1687–1702, 2002.
- [60] Caixia Chen, Masayuki Horio, and Toshinori Kojima. Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. part i : modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier. *Chemical Engineering Science*, 55(18) :3861–3874, 2000.
- [61] Caixia Chen, Masayuki Horio, and Toshinori Kojima. Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. part ii : effects of operating conditions on gasifier performance. *Chemical Engineering Science*, 55(18) :3875–3883, 2000.
- [62] P Chen, CY Ng, T Baer, and I Powis. Unimolecular and bimolecular reaction dynamics, 1994.
- [63] Yonggang Chen, Sylvie Charpenay, Anker Jensen, Marek A Wójtowicz, and Michael A Serio. Modeling of biomass pyrolysis kinetics. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 27, pages 1327–1334. Elsevier, 1998.
- [64] Z Chen, AF Sarofim, MJ Bockelie, and K Whitty. Modeling of black liquor gasification in a bubbling fluidized bed. In *The 21st Annual Int Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, Pennsylvania USA, Paper G*, volume 3, 2003.

- [65] Young Chan Choi, Xiang Yang Li, Tae Jun Park, JH Kim, and JG Lee. Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier. *Fuel*, 80(15) :2193–2201, 2001.
- [66] DK Clark, LS Tsimring, and IS Aranson. Oscillations and defect turbulence in a shallow fluidized bed. *arXiv preprint nlin/0005010*, 2000.
- [67] R. Clift and JR. Grace. Weber me. bubbles, drops and particles, 1978.
- [68] Norman B Colthup, Lawrence H Daly, and Stephen E Wiberley. *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier, 1990.
- [69] T Cordero, F Garcia, and JJ Rodriguez. A kinetic study of holm oak wood pyrolysis from dynamic and isothermal tg experiments. *Thermochimica acta*, 149 :225–237, 1989.
- [70] Jose Corella and Alvaro Sanz. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. a pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Processing Technology*, 86(9) :1021–1053, 2005.
- [71] Richard W Court and Mark A Sephton. Quantitative flash pyrolysis fourier transform infrared spectroscopy of organic materials. *Analytica chimica acta*, 639(1) :62–66, 2009.
- [72] Guy Cox. *Optical imaging techniques in cell biology*. CRC Press, 2012.
- [73] Peter A Cundall and Otto DL Strack. A discrete numerical model for granular assemblies. *Geotechnique*, 29(1) :47–65, 1979.
- [74] S Dasappa and PJ Paul. Gasification of char particles in packed beds : analysis and results. *International journal of energy research*, 25(12) :1053–1072, 2001.
- [75] S Dasappa, PJ Paul, HS Mukunda, and U Shrinivasa. Wood-char gasification : experiments and analysis on single particles and packed beds. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 27, pages 1335–1342. The Combustion Institute, 1998.
- [76] John Frank Davidson and David Harrison. *Fluidised particles*, volume 3. Cambridge university press Cambridge, UK, 1963.
- [77] W De Jong, G Di Nola, BCH Venneker, H Spliethoff, and MA Wójtowicz. Tg-ftir pyrolysis of coal and secondary biomass fuels : Determination of pyrolysis kinetic parameters for main species and no< sub> x</sub> precursors. *Fuel*, 86(15) :2367–2376, 2007.
- [78] L. Van de steene, J.P. Tagutchou, F.J. Escudero Sanz, and S. Salvador. Gasification of woodchip particles : Experimental and numerical study of char $\Delta$ h<sub>2o</sub>, char $\Delta$ co<sub>2</sub>, and char $\Delta$ o<sub>2</sub> reactions. *Chemical Engineering Science*, 66(20) :4499 – 4509, 2011.
- [79] Laurent Van de steene. Valorisation thermochimique de la biomasse (gazéification), <http://www.bioenergiesud.org>.
- [80] NG Deen, M Van Sint Annaland, MA Van der Hoef, and JAM Kuipers. Review of discrete particle modeling of fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 62(1) :28–44, 2007.

- [81] X Deglise. Les conversions thermochimiques du bois. 1982.
- [82] X Deglise and P Magne. Pyrolysis and industrial charcoal, 1987.
- [83] William F DeGroot and Fred Shafizadeh. Kinetics of gasification of douglas fir and cottonwood chars by carbon dioxide. *Fuel*, 63(2) :210–216, 1984.
- [84] Aristide DEJEAN. Tests technico-économiques sur la plateforme gazéifieur : de l'étude de la ressource à l'utilisation du gaz dans un moteur pour la production d'électricité. Master's thesis, Institut international d'ingenierie de l'Eau et de l'Environnement (2iE), 2013.
- [85] Jean-Marc Delhay. Jump conditions and entropy sources in two-phase systems. local instant formulation. *International Journal of Multiphase Flow*, 1(3) :395–409, 1974.
- [86] I.R. den Blanken. Equivalent width method for quantitative ftir analysis of biomass pyrolysis using hitran database. Master's thesis, Thesis, University of Technology of Eindhoven, TUE, Eindhoven, Netherlands,, 2008.
- [87] IV Derevich. The statistical concept of coarse particle motion in a turbulent pipe flow. In *8th Symposium on Turbulent Shear Flows, Volume 1*, volume 1, pages 10–4, 1991.
- [88] Marc Detournay. *Vapogazéification de la biomasse en Lit Fluidisé Circulant : Élaboration des outils théoriques et expérimentaux*. PhD thesis, INPT, 2011.
- [89] Marc Detournay, Renaud Ansart, Harold Maffre, and Mehrdji Hemati. Mélange et ségrégation en lit fluidisé dense de particules de media fluidisé (olivine) et de granules de biomasse. In *Sixi/’eme Journées Francophones sur les Réacteurs Gaz-Liquide et Gaz-Liquide-Solide - GLS6*. Marrakech, Morocco, 2012.
- [90] Marc Detournay, Mehrdji Hemati, and Régis Andreux. Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles : Comparison between experimental results and thermodynamic equilibrium predictions. *Powder Technology*, 208(2) :558–567, 2011.
- [91] Colomba Di Blasi. Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. *Combustion Science and Technology*, 90(5-6) :315–340, 1993.
- [92] Colomba Di Blasi. Comparison of semi-global mechanisms for primary pyrolysis of lignocellulosic fuels. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 47(1) :43–64, 1998.
- [93] Colomba Di Blasi. Modeling chemical and physical processes of wood and biomass pyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 34(1) :47–90, 2007.
- [94] Colomba Di Blasi. Combustion and gasification rates of lignocellulosic chars. *Progress in energy and combustion science*, 35(2) :121–140, 2009.
- [95] Colomba Di Blasi and Carmen Branca. Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 40(23) :5547–5556, 2001.

- [96] Colomba Di Blasi and Carmen Branca. Temperatures of wood particles in a hot sand bed fluidized by nitrogen. *Energy & fuels*, 17(1) :247–254, 2003.
- [97] Alberto Di Renzo and Francesco Paolo Di Maio. Comparison of contact-force models for the simulation of collisions in dem-based granular flow codes. *Chemical Engineering Science*, 59(3) :525–541, 2004.
- [98] DA Drew. Mathematical modeling of two-phase flow. *Annual review of fluid mechanics*, 15(1) :261–291, 1983.
- [99] FL Dryer and I Glassman. High-temperature oxidation of co and ch< sub>4</sub>. In *Symposium (International) on combustion*, volume 14, pages 987–1003. Elsevier, 1973.
- [100] A Dufour, P Girods, E Masson, S Normand, Y Rogaume, and A Zoulalian. Comparison of two methods of measuring wood pyrolysis tar. *Journal of chromatography A*, 1164(1) :240–247, 2007.
- [101] A Dufour, P Girods, E Masson, Y Rogaume, and A Zoulalian. Synthesis gas production by biomass pyrolysis : Effect of reactor temperature on product distribution. *international journal of hydrogen energy*, 34(4) :1726–1734, 2009.
- [102] Anthony Dufour. Principes et enjeux de la pyrolyse et de la gazéification de la biomasse, [http ://www.asprom.com](http://www.asprom.com).
- [103] Anthony Dufour, P Girods, E Masson, Y Rogaume, S Normand, I Da Costa, and A Zoulalian. Optimisation de la production d’hydrogène par conversion du méthane dans les procédés de pyrolyse/gazéification de biomasses, 2007.
- [104] Roger Dumon and Maurice Gélus. *La valorisation chimique du bois*, volume 14. Masson, 1982.
- [105] Capucine Dupont. *Vapogazéification de la biomasse : contribution à l’étude de la phénoménologie entre 800 et 1000 C*. PhD thesis, Lyon 1, 2006.
- [106] Capucine Dupont, Li Chen, Julien Cances, Jean-Michel Commandre, Alberto Cuoci, Sauro Pierucci, and Eliseo Ranzi. Biomass pyrolysis : Kinetic modelling and experimental validation under high temperature and flash heating rate conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 85(1) :260–267, 2009.
- [107] Jacques Duran. *Sands, powders, and grains*, volume 12. Springer, New York, 2000.
- [108] A Dyrness, LR Glicksman, and T Yule. Heat transfer in the splash zone of a bubbling fluidized bed. *International journal of heat and mass transfer*, 35(4) :847–860, 1992.
- [109] P Ehrburger, J Lahaye, and E Wozniak. Effect of carbonization on the porosity of beechwood. *Carbon*, 20(5) :433–439, 1982.
- [110] SE Elghobashi and TW Abou-Arab. A two-equation turbulence model for two-phase flows. *Physics of Fluids (1958-1988)*, 26(4) :931–938, 1983.
- [111] USA.GOV | U.S. DEPARTMENT OF ENERGY. World gasification capacity and planned growth by technology, [http ://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases/summary](http://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/gasification-plant-databases/summary). 2010.

- [112] Hans Enwald, Eric Peirano, and A-E Almstedt. Eulerian two-phase flow theory applied to fluidization. *International Journal of Multiphase Flow*, 22 :21–66, 1996.
- [113] Sabri Ergun. Mass-transfer rate in packed columns-its analogy to pressure loss. *Chemical Engineering Progress*, 48(5) :227–236, 1952.
- [114] Didem Erincin, Ali Smag y, Zarife Mısırlıog lu, and Muammer Canel. Characterization of burning and co< sub> 2</sub> gasification of chars from mixtures of zonguldak (turkey) and australian bituminous coals. *Energy conversion and management*, 46(17) :2748–2761, 2005.
- [115] L Fagbemi, L Khezami, and R Capart. Pyrolysis products from different biomasses : application to the thermal cracking of tar. *Applied energy*, 69(4) :293–306, 2001.
- [116] P Fede, G Moula, A Ingram, T Dumas, and O Simonin. 3d numerical simulation and pept experimental investigation of pressurized gas-solid fluidized bed hydrodynamic. In *ASME 2009 Fluids Engineering Division Summer Meeting*, pages 1833–1842. American Society of Mechanical Engineers, 2009.
- [117] Bo Feng and Suresh K Bhatia. Determination of activation energy distributions for chemisorption of oxygen on carbon : an improved approach. *Chemical engineering science*, 55(24) :6187–6196, 2000.
- [118] Me A Field. Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1 200 k and 2 000 k. *Combustion and Flame*, 13(3) :237–252, 1969.
- [119] DF Fletcher, BS Haynes, FC Christo, and SD Joseph. A cfd based combustion model of an entrained flow biomass gasifier. *Applied mathematical modelling*, 24(3) :165–182, 2000.
- [120] Samuel F. Foerster, Michel Y. Louge, Hongder Chang, and Khedidja Allia. Measurements of the collision properties of small spheres. *Physics of Fluids (1994-present)*, 6(3) :1108–1115, 1994.
- [121] R Font and PT Williams. Pyrolysis of biomass with constant heating rate : influence of the operating conditions. *Thermochimica acta*, 250(1) :109–123, 1995.
- [122] Rafael Font, Antonio Marcilla, Emilio Verdu, and Joaquin Devesa. Kinetics of the pyrolysis of almond shells and almond shells impregnated with cobalt dichloride in a fluidized bed reactor and in a pyroprobe 100. *Industrial & engineering chemistry research*, 29(9) :1846–1855, 1990.
- [123] Farzam Fotovat, Renaud Ansart, Mehrdji Hemati, Olivier Simonin, and Jamal Chaoukia. Sand-assisted fluidization of large cylindrical and spherical biomass particles : Experiments and simulation. 2015.
- [124] C Franco, F Pinto, I Gulyurtlu, and I Cabrita. The study of reactions influencing the biomass steam gasification process. *Fuel*, 82(7) :835–842, 2003.
- [125] Emiliano Fratini, Massimo Bonini, Anja Oasmaa, Yrjo Solantausta, José Teixeira, and Piero Baglioni. Sans analysis of the microstructural evolution during the aging of pyrolysis oils from biomass. *Langmuir*, 22(1) :306–312, 2006.

- [126] Anders V Friderichsen, Eun-Jae Shin, Robert J Evans, Mark R Nimlos, David C Dayton, and G Barney Ellison. The pyrolysis of anisole ( $c_6H_5OCH_3$ ) using a hyperthermal nozzle. *Fuel*, 80(12) :1747–1755, 2001.
- [127] Lennart Fries, Sergiy Antonyuk, Stefan Heinrich, and Stefan Palzer. Dem–cfd modeling of a fluidized bed spray granulator. *Chemical Engineering Science*, 66(11) :2340–2355, 2011.
- [128] Andres Fullana, Jesse A Contreras, Richard C Striebich, and Sukh S Sidhu. Multidimensional gc/ms analysis of pyrolytic oils. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 74(1) :315–326, 2005.
- [129] Chihiro Fushimi, Kenichi Araki, Yohsuke Yamaguchi, and Atsushi Tsutsumi. Effect of heating rate on steam gasification of biomass. 1. reactivity of char. *Industrial & engineering chemistry research*, 42(17) :3922–3928, 2003.
- [130] Antonio Galgano and Colomba Di Blasi. Modeling the propagation of drying and decomposition fronts in wood. *Combustion and Flame*, 139(1) :16–27, 2004.
- [131] Asri Gani and Ichiro Naruse. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. *Renewable Energy*, 32(4) :649–661, 2007.
- [132] Rahul Garg, Janine Galvin, Tingwen Li, and Sreekanth Pannala. Documentation of open-source mfix–dem software for gas–solids flows. *Oak Ridge National Laboratory*, 2010.
- [133] Rahul Garg, Janine Galvin, Tingwen Li, and Sreekanth Pannala. Open-source mfix–dem software for gas–solids flows : Part i—Verification studies. *Powder Technology*, 220 :122–137, 2012.
- [134] Siddhartha Gaur and Thomas B Reed. Thermal data for natural and synthetic fuels. 1998.
- [135] D. Geldart. Types of gas fluidization. *Powder Technology*, 7(5) :285 – 292, 1973.
- [136] S Gerber, F Behrendt, and M Oevermann. An eulerian modeling approach of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor using char as bed material. *Fuel*, 89(10) :2903–2917, 2010.
- [137] Luc Gerun. *Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique du bois par gazéification*. PhD thesis, Nantes, 2007.
- [138] Dimitri Gidaspow. *Multiphase flow and fluidization : continuum and kinetic theory descriptions*. Academic press, 1994.
- [139] Dimitri Gidaspow, Rukmini Bezburuah, and J Ding. Hydrodynamics of circulating fluidized beds : kinetic theory approach. Technical report, Illinois Inst. of Tech., Chicago, IL (United States). Dept. of Chemical Engineering, 1991.
- [140] Pierre Girods. *Procédé multi-étagé de valorisation de déchets bois type panneaux de particules*. PhD thesis, Nancy 1, 2008.

- [141] Benny Gøbel, Claus Hindsgaul, Ulrik Birk Henriksen, Jesper Ahrenfeldt, Felicia Fock, Niels Houbak, and Einar Bjørn Qvale. High performance gasification with the two-stage gasifier. In *12th European Biomass Conference*, pages 389–395, 2002.
- [142] Anne Gobin, Hervé Neau, Olivier Simonin, Jean-Richard Llinas, Vince Reiling, and Jean-Lof?c Sélo. Fluid dynamic numerical simulation of a gas phase polymerization reactor. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 43(10-11) :1199–1220, 2003.
- [143] MJV Goldschmidt, R Beetstra, and JAM Kuipers. Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidised beds : comparison of the kinetic theory of granular flow with 3d hard-sphere discrete particle simulations. *Chemical Engineering Science*, 57(11) :2059–2075, 2002.
- [144] MJV Goldschmidt, BPB Hoomans, and JAM Kuipers. Recent progress towards hydrodynamic modelling of dense gas-particle flows. 2000.
- [145] MJV. Goldschmidt, JAM. Kuipers, and WPM. Van Swaaij. Hydrodynamic modelling of dense gas-fluidised beds using the kinetic theory of granular flow : effect of coefficient of restitution on bed dynamics. *Chemical Engineering Science*, 56(2) :571–578, 2001.
- [146] Alberto Gómez-Barea and Bo Leckner. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Progress in Energy and Combustion Science*, 36(4) :444–509, 2010.
- [147] JF González, S Román, D Bragado, and M Calderón. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*, 89(8) :764–772, 2008.
- [148] CW Gorton and JA Knight. Oil from biomass by entrained-flow pyrolysis. *Biotechnology and Bioengineering Symposium*, 14 :15–20, 1984.
- [149] T.B. Graboski, M. Reed. Kinetics of char gasification reactions, biomass gasification : principles and technology. (154), 1981.
- [150] J.R. Grace. High-velocity fluidized bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 45(8) :1953 – 1966, 1990.
- [151] RG Graham, MA Bergougnou, and RP Overend. Fast pyrolysis of biomass. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 6(2) :95–135, 1984.
- [152] Peter Greil. Biomorphous ceramics from lignocellulosics. *Journal of the European Ceramic Society*, 21(2) :105–118, 2001.
- [153] Enrico Grieco and Giancarlo Baldi. Analysis and modelling of wood pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 66(4) :650–660, 2011.
- [154] Michiel J Groeneveld and WPM Van Swaaij. Gasification of char particles with  $co < sub > 2 < /sub >$  and  $h < sub > 2 < /sub >$  o. *Chemical Engineering Science*, 35(1) :307–313, 1980.
- [155] Morten Gunnar Grønli, Gábor Várhegyi, and Colomba Di Blasi. Thermogravimetric analysis and devolatilization kinetics of wood. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41(17) :4201–4208, 2002.

- [156] F Guedira. Pyrolyse lente de la biomasse : Comportement compare des tourteux d'Olives, de la bagasse de canne a sucre et la sciure de bois (pin maritime). *Maroc, These (Docteur)-Universite Mohamed, Maroc*, page 122, 1988.
- [157] Thomas J Haas, Mark R Nimlos, and Bryon S Donohoe. Real-time and post-reaction microscopic structural analysis of biomass undergoing pyrolysis. *Energy & Fuels*, 23(7) :3810–3817, 2009.
- [158] Peter K Haff. Discrete mechanics. In *Granular Matter*, pages 141–160. Springer, 1994.
- [159] Mohammed R Hajaligol, Jack B Howard, John P Longwell, and William A Peters. Product compositions and kinetics for rapid pyrolysis of cellulose. *Industrial & engineering chemistry process design and development*, 21(3) :457–465, 1982.
- [160] Jens Paulus Hannes. *Mathematical modelling of circulating fluidized bed combustion*. PhD thesis, 1996.
- [161] D Harrison and LS Leung. The rate of rise of bubbles in fluidised beds. *Trans. Inst. Chem. Eng*, 40 :146–151, 1962.
- [162] Tatsuko Hatakeyama and Hyoe Hatakeyama. *Thermal properties of green polymers and biocomposites*, volume 4. Springer, 2006.
- [163] Martin C Hawley, Mark Boyd, Craig Anderson, and Antonio DeVera. Gasification of wood char and effects of intraparticle transport. *Fuel*, 62(2) :213–216, 1983.
- [164] M Arif Hayat. *Principles and techniques of electron microscopy. Biological applications*, volume 3. Van Nostrand Reinhold Co. : New York, etc, 1973.
- [165] Eivind Helland. *Etude des ecoulements fluide-solide dans les lits fluidises : Simulation numerique et analyse des heterogeneites*. PhD thesis, Aix-Marseille 1, 2000.
- [166] M. Hemati.
- [167] M Hemati and C Laguerie. Etude cinetique de la pyrolyse de bois a haute temperature en thermobalance : I. approche experimentale de la cinetique de pyrolyse de sciure de chene. *The Chemical Engineering Journal*, 35(3) :147–156, 1986.
- [168] M Hemati and C Laguerie. Etude cinétique de la pyrolyse de bois à haute température en thermobalance : II. etude expérimentale et modélisation de la pyrolyse de bâtonnets. *The Chemical Engineering Journal*, 35(3) :157–168, 1987.
- [169] M Hemati and C Laguerie. Détermination de la cinétique de vapogazéification de charbon de bois en thermobalance. *Entropie*, 24(142) :29–40, 1988.
- [170] Heinrich Hertz. On the contact of elastic solids. *J. reine angew. Math*, 92(156-171) :110, 1881.
- [171] Nicoleta Herzog, Matthias Schreiber, Christoph Egbers, and Hans Joachim Krautz. A comparative study of different cfd-codes for numerical simulation of gas–solid fluidized bed hydrodynamics. *Computers & Chemical Engineering*, 39 :41–46, 2012.
- [172] JW. Hiby. Periodic phenomena connected with gas-solid fluidization. In *Proceedings of the International Symposium on Fluidization*, page 99, 1967.

- [173] ML Hobbs, PT Radulovic, and LD Smoot. Combustion and gasification of coals in fixed-beds. *Progress in Energy and Combustion Science*, 19(6) :505–586, 1993.
- [174] Bob Petrus Bernardus Hoomans. *Granular dynamics of gas-solid two-phase flows*. PhD thesis, 2000.
- [175] BPB. Hoomans, JAM. Kuipers, WJ. Briels, and WPM. Van Swaaij. Discrete particle simulation of bubble and slug formation in a two-dimensional gas-fluidised bed : a hard-sphere approach. *Chemical Engineering Science*, 51(1) :99–118, 1996.
- [176] BPB Hoomans, JAM Kuipers, MA Mohd Salleh, M Stein, and JPK Seville. Experimental validation of granular dynamics simulations of gas-fluidised beds with homogenous in-flow conditions using positron emission particle tracking. *Powder Technology*, 116(2) :166–177, 2001.
- [177] HC Hottel, GC Williams, NM Nerheim, and GR Schneider. Kinetic studies in stirred reactors : combustion of carbon monoxide and propane. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 10, pages 111–121. Elsevier, 1965.
- [178] JB Howard, GC Williams, and DH Fine. Kinetics of carbon monoxide oxidation in postflame gases. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 14, pages 975–986. Elsevier, 1973.
- [179] Song Hu, Andreas Jess, and Minhou Xu. Kinetic study of chinese biomass slow pyrolysis : Comparison of different kinetic models. *Fuel*, 86(17) :2778–2788, 2007.
- [180] Bo Huang, Wenqin Wang, Mark Bates, and Xiaowei Zhuang. Three-dimensional super-resolution imaging by stochastic optical reconstruction microscopy. *Science*, 319(5864) :810–813, 2008.
- [181] YF Huang, WH Kuan, PT Chiueh, and SL Lo. Pyrolysis of biomass by thermal analysis–mass spectrometry (ta–ms). *Bioresource technology*, 102(3) :3527–3534, 2011.
- [182] Lu Huilin, Shen Zhiheng, Jianmin Ding, Li Xiang, and Liu Huanpeng. Numerical simulation of bubble and particles motions in a bubbling fluidized bed using direct simulation monte-carlo method. *Powder technology*, 169(3) :159–171, 2006.
- [183] Robert H Hurt and Joseph M Calo. Semi-global intrinsic kinetics for char combustion modeling. *Combustion and flame*, 125(3) :1138–1149, 2001.
- [184] Tadaaki Ikoma, Osamu Ito, and Shozo Tero-Kubota. Exploring radicals in carbonaceous solids by means of pulsed epr spectroscopy. *Energy & fuels*, 16(1) :40–47, 2002.
- [185] ASTM International. Astm d445, standard test method for kinematic viscosity of transparent and opaque liquids (and the calculation of dynamic viscosity). 2006.
- [186] ASTM International. Astm d5291 - 10 standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen, and nitrogen in petroleum products and lubricants. 2007.
- [187] Mamoru Ishii. Thermo-fluid dynamic theory of two-phase flow. *NASA STI/Recon Technical Report A*, 75 :29657, 1975.

- [188] R Jackson. The mechanics of fluidized beds. i. the stability of the state of uniform fluidization. *Trans. Inst. Chem. Eng*, 41 :13–21, 1963.
- [189] TH Jayah, Lu Aye, RJ Fuller, and DF Stewart. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass and Bioenergy*, 25(4) :459–469, 2003.
- [190] JT Jenkins and MW Richman. Grad's 13-moment system for a dense gas of inelastic spheres. In *The Breadth and Depth of Continuum Mechanics*, pages 647–669. Springer, 1986.
- [191] Anker Jensen, Jan Erik Johnsson, Jans Andries, Karen Laughlin, Graham Read, Michael Mayer, Herbert Baumann, and Bernhard Bonn. Formation and reduction of NO<sub>x</sub> in pressurized fluidized bed combustion of coal. *Fuel*, 74(11) :1555–1569, 1995.
- [192] Laurent Simon Joel Boulier. <http://www.cairn.info>, 2010.
- [193] Priyanka Kaushal, Jalal Abedi, and Nader Mahinpey. A comprehensive mathematical model for biomass gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Fuel*, 89(12) :3650–3661, 2010.
- [194] Priyanka Kaushal, Tobias Pröll, and Hermann Hofbauer. Model for biomass char combustion in the riser of a dual fluidized bed gasification unit : Part 1—model development and sensitivity analysis. *Fuel Processing Technology*, 89(7) :651–659, 2008.
- [195] PW K Kehoe and JF Davidson. Continuously slugging fluidised beds. In *BRITISH CHEMICAL ENGINEERING*, volume 16, page 229, 1971.
- [196] Daniel M Keown, Jun-Ichiro Hayashi, and Chun-Zhu Li. Drastic changes in biomass char structure and reactivity upon contact with steam. *Fuel*, 87(7) :1127–1132, 2008.
- [197] Andrew K Kercher and Dennis C Nagle. Microstructural evolution during charcoal carbonization by x-ray diffraction analysis. *Carbon*, 41(1) :15–27, 2003.
- [198] William R Ketterhagen, Jennifer S Curtis, Carl R Wassgren, Angela Kong, Padma J Narayan, and Bruno C Hancock. Granular segregation in discharging cylindrical hoppers : a discrete element and experimental study. *Chemical Engineering Science*, 62(22) :6423–6439, 2007.
- [199] AH. Kharaz, DA. Gorham, and AD. Salman. Accurate measurement of particle impact parameters. *Measurement Science and Technology*, 10(1) :31, 1999.
- [200] AH Kharaz, DA Gorham, and AD Salman. An experimental study of the elastic rebound of spheres. *Powder Technology*, 120(3) :281–291, 2001.
- [201] F Kifani-Sahban, L Belkbir, and A Zoulalian. Etude de la pyrolyse lente de l'eucalyptus marocain par analyse thermique. *Thermochimica acta*, 284(2) :341–349, 1996.
- [202] MT Klein and PS Virk. Modeling of lignin thermolysis. *Energy & fuels*, 22(4) :2175–2182, 2008.

- [203] Rupert Klein, Nicola Botta, Thomas Schneider, Claus-Dieter Munz, Sabine Roller, Andreas Meister, L Hoffmann, and Thomas Sonar. Asymptotic adaptive methods for multi-scale problems in fluid mechanics. In *Practical Asymptotics*, pages 261–343. Springer, 2001.
- [204] Wolfgang Klose and Michael Wölki. On the intrinsic reaction rate of biomass char gasification with carbon dioxide and steam. *Fuel*, 84(7) :885–892, 2005.
- [205] T Kojima, P Assavarakorn, and T Furusawa. Measurement and evaluation of gasification kinetics of sawdust char with steam in an experimental fluidized bed. *Fuel processing technology*, 36(1) :201–207, 1993.
- [206] CA Koufopoulos, A Lucchesi, and G Maschio. Kinetic modelling of the pyrolysis of biomass and biomass components. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 67(1) :75–84, 1989.
- [207] CA Koufopoulos, N Papayannakos, G Maschio, and A Lucchesi. Modelling of the pyrolysis of biomass particles. studies on kinetics, thermal and heat transfer effects. *The Canadian journal of chemical engineering*, 69(4) :907–915, 1991.
- [208] D Kunii and O Levenspiel. Fluidization engineering, 1991.
- [209] Kenneth K Kuo. *Principles of combustion*. Wiley New York et al., 1986.
- [210] Laurent Labous, Anthony D. Rosato, and Rajesh N. Dave. Measurements of collisional properties of spheres using high-speed video analysis. *Physical review E*, 56(5) :5717, 1997.
- [211] Ka Leung Lam, Adetoyese Olajire Oyedun, and Chi Wai Hui. Experimental and modelling studies of biomass pyrolysis. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20(3) :543–550, 2012.
- [212] Mario Lanzetta and Colomba Di Blasi. Pyrolysis kinetics of wheat and corn straw. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 44(2) :181–192, 1998.
- [213] D Lathouwers and J Bellan. Modeling of dense gas–solid reactive mixtures applied to biomass pyrolysis in a fluidized bed. *International Journal of Multiphase Flow*, 27(12) :2155–2187, 2001.
- [214] Normand M Laurendeau. Heterogeneous kinetics of coal char gasification and combustion. *Progress in energy and combustion science*, 4(4) :221–270, 1978.
- [215] Jacques Lédé. Solar thermochemical conversion of biomass. *Solar Energy*, 65(1) :3–13, 1999.
- [216] Jacques Lédé. Comparison of contact and radiant ablative pyrolysis of biomass. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 70(2) :601–618, 2003.
- [217] Yuhan A Lenis, Andrés F Agudelo, and Juan F Pérez. Analysis of statistical repeatability of a fixed bed downdraft biomass gasification facility. *Applied Thermal Engineering*, 51(1) :1006–1016, 2013.
- [218] Jie Li and JAM Kuipers. Gas-particle interactions in dense gas-fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 58(3) :711–718, 2003.

- [219] Tingwen Li, John Grace, and Xiaotao Bi. Study of wall boundary condition in numerical simulations of bubbling fluidized beds. *Powder Technology*, 203(3) :447–457, 2010.
- [220] AG Liden, F Berruti, and DS Scott. A kinetic model for the production of liquids from the flash pyrolysis of biomass. *Chemical Engineering Communications*, 65(1) :207–221, 1988.
- [221] Assa Lifshitz, Carmen Tamburu, Aya Suslensky, and Faina Dubnikova. Decomposition and ring expansion in methylcyclopentadiene : single-pulse shock tube and modeling study. *Proceedings of the Combustion Institute*, 30(1) :1039–1047, 2005.
- [222] Stephen Y Lin and Carlton W Dence. Methods in lignin chemistry. *Springer Series in Wood Science (Germany)*, 1992.
- [223] Hao Liu and Bernard M Gibbs. Modeling  $\text{NH}_3$  and  $\text{HCN}$  emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers. *Fuel*, 82(13) :1591–1604, 2003.
- [224] Xiang Jun Liu, Wu Rong Zhang, and Tae Jun Park. Modelling coal gasification in an entrained flow gasifier. *Combustion Theory and Modelling*, 5(4) :595–608, 2001.
- [225] MY Louge, E Mastorakos, and JT Jenkins. The role of particle collisions in pneumatic transport. *Journal of Fluid Mechanics*, 231 :345–359, 1991.
- [226] Stefan Luding. Collisions & contacts between two particles. In *Physics of dry granular media*, pages 285–304. Springer, 1998.
- [227] Pengmei Lv, Jie Chang, Tiejun Wang, Chuangzhi Wu, and Noritatsu Tsubaki. A kinetic study on biomass fast catalytic pyrolysis. *Energy & fuels*, 18(6) :1865–1869, 2004.
- [228] Kevin Francis Malone and Bao Hua Xu. Determination of contact parameters for discrete element method simulations of granular systems. *Particuology*, 6(6) :521–528, 2008.
- [229] Thilakavathi Mani, Nader Mahinpey, and Pulikesi Murugan. Reaction kinetics and mass transfer studies of biomass char gasification with  $\text{CO}_2$ . *Chemical Engineering Science*, 66(1) :36–41, 2011.
- [230] EV Mathias and UP Halkar. Separation and characterization of lignin compounds from the walnut (*Juglans regia*) shell oil using preparative tlc, gc–ms and  $^1\text{H}$  nmr. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 71(2) :515–524, 2004.
- [231] Isao Matsui, Daizo Kunii, and Takehiko Furusawa. Study of char gasification by carbon dioxide. 1. kinetic study by thermogravimetric analysis. *Industrial & engineering chemistry research*, 26(1) :91–95, 1987.
- [232] JF McKay, PJ Amend, TE Cogswell, PM Harnsberger, RB Erickson, and DR Latham. Analytical chemistry of liquid fuel sources. *Advances in Chemistry Series*, 170 :128, 1978.
- [233] Peter McKendry. Energy production from biomass (part 3) : gasification technologies. *Bioresource technology*, 83(1) :55–63, 2002.

- [234] F Mermoud, F Golfier, S Salvador, L Van de Steene, and JL Dirion. Experimental and numerical study of steam gasification of a single charcoal particle. *Combustion and flame*, 145(1) :59–79, 2006.
- [235] Floriane Mermoud. *Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu*. PhD thesis, INP Toulouse, 2006.
- [236] RS Miller and J Bellan. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics. *Combustion Science and Technology*, 126(1-6) :97–137, 1997.
- [237] Jimmy B Milligan. *Downdraft gasification of biomass*. PhD thesis, Aston University, 1994.
- [238] Thomas A Milne, Nicolas Abatzoglou, and Robert J Evans. Biomass gasifier " tars " : their nature, formation, and conversion. 1998.
- [239] R. D. Mindlin and H. Deresiewica. Elastic spheres in contact under varying oblique forces. *Journal of applied mechanics*, 20, 1953.
- [240] BK Mishra and Raj K Rajamani. Simulation of charge motion in ball mills. part 1 : experimental verifications. *International Journal of Mineral Processing*, 40(3) :171–186, 1994.
- [241] O Molerus, A Burschka, and S Dietz. Particle migration at solid surfaces and heat transfer in bubbling fluidized beds. Prediction of heat transfer in bubbling fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 50(5) :879–885, 1995.
- [242] Philipp Morf, Philipp Hasler, and Thomas Nussbaumer. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel*, 81(7) :843–853, 2002.
- [243] Philipp Oliver Morf. Secondary reactions of tar during thermochemical biomass conversion. *Technical Sciences thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich*, 2001.
- [244] S Mori and CY Wen. Estimation of bubble diameter in gaseous fluidized beds. *AIChE Journal*, 21(1) :109–115, 1975.
- [245] S Morioka and T Nakajima. Modeling of gas and solid particles 2-phase flow and application to fluidized-bed. *Journal de Mécanique Théorique et Appliquée*, 6(1) :77–88, 1987.
- [246] SA Morsi and AJ Alexander. An investigation of particle trajectories in two-phase flow systems. *Journal of Fluid Mechanics*, 55(02) :193–208, 1972.
- [247] P Mousques. Modélisation du couplage réactions chimiques-transferts de chaleur/matière en vue du dimensionnement des réacteurs de pyrolyse, 2001.
- [248] Paul A. Moysey, Nadella V. Rama Rao, and Malcolm H.I. Baird. Dynamic coefficient of friction and granular drag force in dense particle flows : Experiments and {DEM} simulations. *Powder Technology*, 248(0) :54 – 67, 2013. Discrete Element Modelling.
- [249] Christoph R Müller, Stuart A Scott, Daniel J Holland, Belinda C Clarke, Andrew J Sederman, John S Dennis, and Lynn F Gladden. Validation of a discrete element model using magnetic resonance measurements. *Particuology*, 7(4) :297–306, 2009.

- [250] M Müller-Hagedorn, H Bockhorn, L Krebs, and U Müller. A comparative kinetic study on the pyrolysis of three different wood species. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 68 :231–249, 2003.
- [251] Pulikesi Murugan, Nader Mahinpey, Keith E Johnson, and Malcolm Wilson. Kinetics of the pyrolysis of lignin using thermogravimetric and differential scanning calorimetry methods. *Energy & Fuels*, 22(4) :2720–2724, 2008.
- [252] Satyendra P Nandi and Michael Onischak. Gasification of chars obtained from maple and jack pine woods. In *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*, pages 567–587. Springer, 1985.
- [253] Helio A. Navarro and Meire P. de Souza Braun. Determination of the normal spring stiffness coefficient in the linear spring-dashpot contact model of discrete element method. *Powder Technology*, 246(0) :707 – 722, 2013.
- [254] C. Neely, S. Bunning, and A. Wilkes. Review of evidence on drylands pastoral systems and climate change. *FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS*, 2009.
- [255] Mehrdokht B Nikoo and Nader Mahinpey. Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using aspen plus. *Biomass and Bioenergy*, 32(12) :1245–1254, 2008.
- [256] Theodore R Nunn, Jack B Howard, John P Longwell, and William A Peters. Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of sweet gum hardwood. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 24(3) :836–844, 1985.
- [257] René Occelli. Méthode numérique des volumes finis pour la réacteur solution des tranferts de chaleur.
- [258] Michael Oevermann, Stephan Gerber, and Frank Behrendt. Euler-lagrange/dem simulation of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor. *Particuology*, 7(4) :307–316, 2009.
- [259] Simeon Oka. *Fluidized bed combustion*. CRC Press, 2003.
- [260] JJM Orfao, FJA Antunes, and JL Figueiredo. Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model. *Fuel*, 78(3) :349–358, 1999.
- [261] Hadj Ounis, Goodarz Ahmadi, and John B McLaughlin. Brownian diffusion of submicrometer particles in the viscous sublayer. *Journal of Colloid and Interface Science*, 143(1) :266–277, 1991.
- [262] Ralph P Overend, Thomas A Milne, LK Mudge, et al. *Fundamentals of thermochemical biomass conversion*. Elsevier Applied Science Publishers Ltd., 1985.
- [263] K Papadikis, S Gu, and Anthony V Bridgwater. Computational modelling of the impact of particle size to the heat transfer coefficient between biomass particles and a fluidised bed. *Fuel Processing Technology*, 91(1) :68–79, 2010.
- [264] K Papadikis, S Gu, and AV Bridgwater. Cfd modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. part b : heat, momentum and mass transport in bubbling fluidised beds. *Chemical Engineering Science*, 64(5) :1036–1045, 2009.

- [265] Oskar Paris, Cordt Zollfrank, and Gerald A Zickler. Decomposition and carbonisation of wood biopolymers—A microstructural study of softwood pyrolysis. *Carbon*, 43(1) :53–66, 2005.
- [266] Frédéric Paviet, Olivier Bals, and Gérard Antonini. Kinetic study of various chars steam gasification. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 5(1), 2007.
- [267] M Pecullan, K Brezinsky, and I Glassman. Pyrolysis and oxidation of anisole near 1000 k. *The Journal of Physical Chemistry A*, 101(18) :3305–3316, 1997.
- [268] Bernhard Peters and Christian Bruch. Drying and pyrolysis of wood particles : experiments and simulation. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 70(2) :233–250, 2003.
- [269] K Pisters and A Prakash. Investigations of axial and radial variations of heat transfer coefficient in bubbling fluidized bed with fast response probe. *Powder Technology*, 207(1) :224–231, 2011.
- [270] F Pourahmadi and JAC Humphrey. Modeling solid-fluid turbulent flows with application to predicting erosive wear. *PhysicoChemical Hydrodynamics*, 4 :191–219, 1983.
- [271] Maria Puig-Arnavat, Joan Carles Bruno, and Alberto Coronas. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(9) :2841–2851, 2010.
- [272] WE Ranz and WR Marshall. Evaporation from drops. *Chem. Eng. Prog*, 48(3) :141–146, 1952.
- [273] Johannes Rath and Gernot Staudinger. Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood. *Fuel*, 80(10) :1379–1389, 2001.
- [274] Samantha Reale, Alessandra Di Tullio, Nicoletta Spreti, and Francesco De Angelis. Mass spectrometry in the biosynthetic and structural investigation of lignins. *Mass spectrometry reviews*, 23(2) :87–126, 2004.
- [275] Tom Reed, Thomas B Reed, Agua Das, and A Das. *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. Biomass Energy Foundation, 1988.
- [276] Joaquin Reina, Enrique Velo, and Luis Puigjaner. Kinetic study of the pyrolysis of waste wood. *Industrial & engineering chemistry research*, 37(11) :4290–4295, 1998.
- [277] E Rensfelt, G Blomkvist, C Ekström, S Engström, BG Espenäs, and L Liinanki. Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes. *Energy from Biomass and Wastes*, 3 :14–18, 1978.
- [278] M Rhodes. Turbulent fluidization-myth or reality ? In *CHEMECA*, volume 23, pages 14–19. SCI-TECH INFORMATION SERVICES, 1995.
- [279] MJ Rhodes, Xiao Shan Wang, M Nguyen, P Stewart, and Kurt Liffman. Study of mixing in gas-fluidized beds using a dem model. *Chemical Engineering Science*, 56(8) :2859–2866, 2001.

- [280] Kornelis Rietema and HW Piepers. The effect of interparticle forces on the stability of gas-fluidized beds—Ni. experimental evidence. *Chemical Engineering Science*, 45(6) :1627–1639, 1990.
- [281] H Risnes, J Fjellerup, U Henriksen, A Moilanen, P Norby, K Papadakis, Dorthe Posselt, and LH Sørensen. Calcium addition in straw gasification. *Fuel*, 82(6) :641–651, 2003.
- [282] JB Ritz and JP Caltagirone. A numerical continuous model for the hydrodynamics of fluid particle systems. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 30(8) :1067–1090, 1999.
- [283] AF Roberts. A review of kinetics data for the pyrolysis of wood and related substances. *Combustion and Flame*, 14(2) :261–272, 1970.
- [284] Achmad Roesyadi. *I. Valorisation de la sciure de bois de peuplier par autohydrolyse, hydrolyse acide et hydrogénolyse sur des catalyseurs à base de ruthénium imprégné sur charbon actif. II. Etude d'un réacteur triphasé d'hydrogénolyse du type verlimob à base d'unventuri à émulsion. Application du réacteur à l'hydrogénolyse de solutions aqueuses de glucose.* PhD thesis, 1987.
- [285] Amadeo Rossi. Fuel characteristics of wood and nonwood biomass fuels. *Progress in biomass conversion*, 5 :69–99, 1984.
- [286] Patrick Rousset. *Choix et validation expérimentale d'un modèle de pyrolyse pour le bois traité par haute température : de la micro-particule au bois massif.* PhD thesis, ENGREF (AgroParisTech), 2004.
- [287] PN Rowe, AW Nienow, and AJ Agbim. The mechanism by which particles segregate in gas fluidised beds—binary systems of near-spherical particles. *Trans. Inst. Chem. Eng*, 50 :310–323, 1972.
- [288] Fidèle Rurihose et al. *La gazéification des combustibles ligno-cellulosiques : modélisation du procédé à co-courant.* PhD thesis, UCL., 1992.
- [289] Anup Kumar Sadhukhan, Parthapratim Gupta, and Ranajit Kumar Saha. Modelling and experimental studies on pyrolysis of biomass particles. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 81(2) :183–192, 2008.
- [290] M Sakiz and O Simonin. Development and validation of continuum particle wall boundary conditions using lagrangian simulation of a vertical gas/solid channel flow. In *3rd ASME/JSME Joint Fluids Engineering Conference, San-Francisco, California, USA, July 18*, volume 23, 1999.
- [291] MC Samolada and IA Vasalos. A kinetic approach to the flash pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor. *Fuel*, 70(7) :883–889, 1991.
- [292] Dong Kyun Seo, Sang Shin Park, Jung-ho Hwang, and Tae-U Yu. Study of the pyrolysis of biomass using thermo-gravimetric analysis (tga) and concentration measurements of the evolved species. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 89(1) :66–73, 2010.
- [293] Michael A Serio, David G Hamblen, James R Markham, and Peter R Solomon. Kinetics of volatile product evolution in coal pyrolysis : experiment and theory. *Energy & Fuels*, 1(2) :138–152, 1987.

- [294] J Schäfer, S Dippel, and DE Wolf. Force schemes in simulations of granular materials. *Journal de physique I*, 6(1) :5–20, 1996.
- [295] Donghoon Shin and Sangmin Choi. The combustion of simulated waste particles in a fixed bed. *Combustion and flame*, 121(1) :167–180, 2000.
- [296] Eun-Jae Shin, Mark R Nimlos, and Robert J Evans. A study of the mechanisms of vanillin pyrolysis by mass spectrometry and multivariate analysis. *Fuel*, 80(12) :1689–1696, 2001.
- [297] Christophe Sierra. *Instabilité en fluidisation gaz-solide : dynamique des lits denses et influence des conditions aux limites*. PhD thesis, Aix-Marseille 1, 2002.
- [298] Leonardo E. Silbert, Deniz Ertas, Gary S. Grest, Thomas C. Halsey, Dov Levine, and Steven J. Plimpton. Granular flow down an inclined plane : Bagnold scaling and rheology. *Phys. Rev. E*, 64 :051302, Oct 2001.
- [299] Leonardo E. Silbert, James W. Landry, and Gary S. Grest. Granular flow down a rough inclined plane : Transition between thin and thick piles. *Physics of Fluids (1994-present)*, 15(1) :1–10, 2003.
- [300] O Simonin. Modélisation numérique des écoulements turbulents diphasiques à inclusions dispersées. *École de Printemps de Mécanique des Fluides numériques*, 1991.
- [301] O Simonin. Modelling turbulent reactive dispersed two-phase flows in industrial equipments. In *Proc. of the third world conference in applied computational fluid dynamics, Freiburg, Germany*, 1996.
- [302] Eero Sjöström and Raimo Alén. *Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking*. Springer, 1998.
- [303] IWi Smith. The combustion rates of coal chars : a review. In *Symposium (International) on combustion*, volume 19, pages 1045–1065. Elsevier, 1982.
- [304] M. Sommerfeld. Theoretical and experimental modelling of particulate flows. 2000-06. von Karman Institute for Fluid Dynamics, Germany, 2000.
- [305] R Sondergaard, K Chaney, and CE Brennen. Measurements of solid spheres bouncing off flat plates. *Journal of Applied Mechanics*, 112(3) :694–699, 1990.
- [306] HS Sørensen, P Rosenberg, HI Petersen, and LH Sørensen. Char porosity characterisation by scanning electron microscopy and image analysis. *Fuel*, 79(11) :1379–1388, 2000.
- [307] Mette Stenseng, Anker Jensen, and Kim Dam-Johansen. Investigation of biomass pyrolysis by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 58 :765–780, 2001.
- [308] AB Stevens and CM Hrenya. Comparison of soft-sphere models to measurements of collision properties during normal impacts. *Powder Technology*, 154(2) :99–109, 2005.
- [309] A Strehler. Technologies of wood combustion. *Ecological Engineering*, 16 :25–40, 2000.

- [310] William James Stronge. *Impact mechanics*. Cambridge university press, 2004.
- [311] Jin Sun, Francine Battaglia, and Shankar Subramaniam. Hybrid two-fluid dem simulation of gas-solid fluidized beds. *Journal of Fluids Engineering*, 129(11) :1394–1403, 2007.
- [312] Herri Susanto and Antonie ACM Beenackers. A moving-bed gasifier with internal recycle of pyrolysis gas. *Fuel*, 75(11) :1339–1347, 1996.
- [313] A Svensson, Filip Johnsson, and Bo Leckner. Fluidization regimes in non-slugging fluidized beds : the influence of pressure drop across the air distributor. *Powder Technology*, 86(3) :299–312, 1996.
- [314] M Syamlal and TJ O’Brien. Computer simulation of bubbles in a fluidized bed. In *AICHE Symp. Ser*, volume 85, pages 22–31, 1989.
- [315] Jean-Philippe Tagutchou. *Gazéification du charbon de plaquettes forestières : particule isolée et lit fixe continu*. PhD thesis, Perpignan, 2008.
- [316] JP Tagutchou, FJ Escudero Sanz, S Salvador, et al. Gasification of woodchip particles : Experimental and numerical study of char-h< sub> 2</sub> o, char-co< sub> 2</sub>, and char-o< sub> 2</sub> reactions. *Chemical Engineering Science*, 66(20) :4499–4509, 2011.
- [317] Chan-Mou Tchen. Mean value and correlation problems connected with the motion of small particles suspended in a turbulent fluid. 1947.
- [318] G Teixeira, L Van de Steene, E Martin, F Gelix, and S Salvador. Gasification of char from wood pellets and from wood chips : Textural properties and thermochemical conversion along a continuous fixed bed. *Fuel*, 102 :514–524, 2012.
- [319] Franz Thurner and Uzi Mann. Kinetic investigation of wood pyrolysis. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20(3) :482–488, 1981.
- [320] S. Tia, S.C. Bhattacharya, and P. Wibulswas. Thermogravimetric analysis of thai ligniteNi. pyrolysis kinetics. *Energy Conversion and Management*, 31(3) :265 – 276, 1991.
- [321] Alberto J Tsamba, Weihong Yang, and Wlodzimierz Blasiak. Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells. *Fuel Processing Technology*, 87(6) :523–530, 2006.
- [322] Alberto Júlio Tsamba, Weihong Yang, Wlodzimierz Blasiak, and MA Wójtowicz. Cashew nut shells pyrolysis : individual gas evolution rates and yields. *Energy & fuels*, 21(4) :2357–2362, 2007.
- [323] SC Tsinontides and R Jackson. The mechanics of gas fluidized beds with an interval of stable fluidization. *Journal of Fluid Mechanics*, 255 :237–274, 1993.
- [324] Y Tsuji. Activities in discrete particle simulation in japan. *Powder technology*, 113(3) :278–286, 2000.
- [325] Yutaka Tsuji. Multi-scale modeling of dense phase gas-particle flow. *Chemical Engineering Science*, 62(13) :3410–3418, 2007.

- [326] Yutaka Tsuji, Toshihiro Kawaguchi, and Toshitsugu Tanaka. Discrete particle simulation of two-dimensional fluidized bed. *Powder technology*, 77(1) :79–87, 1993.
- [327] Yutaka Tsuji, Toshitsugu Tanaka, and T Ishida. Lagrangian numerical simulation of plug flow of cohesionless particles in a horizontal pipe. *Powder technology*, 71(3) :239–250, 1992.
- [328] L Van de Steene, P Girard, and C Fôret. Le point sur la gazéification de la biomasse. *Bois Energie*, 1 :25–28, 2003.
- [329] Manon Van de Velden, Jan Baeyens, Anke Brems, Bart Janssens, and Raf Dewil. Fundamentals, kinetics and endothermicity of the biomass pyrolysis reaction. *Renewable energy*, 35(1) :232–242, 2010.
- [330] Jose M Vargas and Daniel D Perlmutter. Interpretation of coal pyrolysis kinetics. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 25(1) :49–54, 1986.
- [331] Gabor Varhegyi, Michael Jerry Antal Jr, Emma Jakab, and Piroska Szabó. Kinetic modeling of biomass pyrolysis. *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 42(1) :73–87, 1997.
- [332] AnGayle Vasiliou, Mark R Nimlos, John W Daily, and G Barney Ellison. Thermal decomposition of furan generates propargyl radicals. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(30) :8540–8547, 2009.
- [333] J. Verloop and PM. Heertjes. Periodic pressure fluctuations in fluidized beds. *Chemical Engineering Science*, 29(4) :1035–1042, 1974.
- [334] P Vervaeke, FMG Tack, F Navez, Joseph Martin, MG Verloo, and Noël Lust. Fate of heavy metals during fixed bed downdraft gasification of willow wood harvested from contaminated sites. *Biomass and Bioenergy*, 30(1) :58–65, 2006.
- [335] J Villermaux, B Antoine, J Lede, and F Soullignac. A new model for thermal volatilization of solid particles undergoing fast pyrolysis. *Chemical Engineering Science*, 41(1) :151–157, 1986.
- [336] Răzvan Viöjeu, Luc Gerun, Mohand Tazerout, Cathy Castelain, and Jérôme Bellettre. Dimensional modelling of wood pyrolysis using a nodal approach. *Fuel*, 87(15) :3292–3303, 2008.
- [337] Loc Vu-Quoc and Xiang Zhang. An accurate and efficient tangential force-displacement model for elastic frictional contact in particle-flow simulations. *Mechanics of materials*, 31(4) :235–269, 1999.
- [338] Bernd Wachmann and Stefan Schwarzer. Three-dimensional massively parallel computing of suspensions. *International Journal of Modern Physics C*, 9(05) :759–775, 1998.
- [339] BM Wagenaar, W Prins, and van WPM Swaaij. Flash pyrolysis kinetics of pine wood. *Fuel processing technology*, 36(1-3) :291–298, 1993.
- [340] Fu Yang Wang and Suresh K Bhatia. A generalised dynamic model for char particle gasification with structure evolution and peripheral fragmentation. *Chemical Engineering Science*, 56(12) :3683–3697, 2001.

- [341] Xiaofang Wang, Baosheng Jin, and Wenqi Zhong. Three-dimensional simulation of fluidized bed coal gasification. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48(2) :695 – 705, 2009.
- [342] Y Wang and CM Kinoshita. Experimental analysis of biomass gasification with steam and oxygen. *Solar Energy*, 49(3) :153–158, 1992.
- [343] SM Ward and J Braslaw. Experimental weight loss kinetics of wood pyrolysis under vacuum. *Combustion and flame*, 61(3) :261–269, 1985.
- [344] Michael Wallace Weber. *Simulation of cohesive particle flows in granular and gas-solid systems*. PhD thesis, University of Colorado, 2004.
- [345] John A Weil and James R Bolton. *Electron paramagnetic resonance : elementary theory and practical applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [346] C Wen and YH Yu. Mechanics of fluidization. In *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, volume 62, page 100, 2013.
- [347] CY Wen and TZ Chaung. Entrainment coal gasification modeling. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(4) :684–695, 1979.
- [348] CY. Wen and YH. Yu. A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, 12(3) :610–612, 1966.
- [349] J Werther and O Molerus. The local structure of gas fluidized bedsÑii. the spatial distribution of bubbles. *International Journal of Multiphase Flow*, 1(1) :123–138, 1973.
- [350] John E White, W James Catallo, and Benjamin L Legendre. Biomass pyrolysis kinetics : a comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 91(1) :1–33, 2011.
- [351] Zhiheng Wu, Yoshikazu Sugimoto, and Hiroyuki Kawashima. Effect of demineralization and catalyst addition on {N<sub>2</sub>} formation during coal pyrolysis and on char gasification. *Fuel*, 82(15Ð17) :2057 – 2064, 2003. The 4th {UK} Meeting on Coal Research and its Applications.
- [352] BH Xu and AB Yu. Numerical simulation of the gas-solid flow in a fluidized bed by combining discrete particle method with computational fluid dynamics. *Chemical Engineering Science*, 52(16) :2785–2809, 1997.
- [353] Q Xue and RO Fox. Reprint of : Multi-fluid cfd modeling of biomass gasification in polydisperse fluidized-bed gasifiers. *Powder Technology*, 2014.
- [354] Qingluan Xue, TJ Heindel, and RO Fox. A cfd model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors. *Chemical Engineering Science*, 66(11) :2440–2452, 2011.
- [355] xylowatt SA. Presentation du procede xylowatt et analyse de la rentabilite sur les principaux marches europeens, 2007.
- [356] Haiping Yang, Rong Yan, Hanping Chen, Dong Ho Lee, and Chuguang Zheng. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*, 86(12) :1781–1788, 2007.

- [357] D.P. Ye, J.B. Agnew, and D.K. Zhang. Gasification of a south australian low-rank coal with carbon dioxide and steam : kinetics and reactivity studies. *Fuel*, 77(11) :1209 – 1219, 1998.
- [358] J. Yerushalmi and N.T. Cankurt. Further studies of the regimes of fluidization. *Powder Technology*, 24(2) :187 – 205, 1979.
- [359] RA Yetter, FL Dryer, and H Rabitz. Complications of one-step kinetics for moist co oxidation. In *Symposium (International) on Combustion*, volume 21, pages 749–760. Elsevier, 1988.
- [360] Liang Yu, Jing Lu, Xiangping Zhang, and Suojiang Zhang. Numerical simulation of the bubbling fluidized bed coal gasification by the kinetic theory of granular flow (ktgf). *Fuel*, 86(5) :722–734, 2007.
- [361] Rahel Yusuf, Britt Halvorsen, and Morten C Melaaen. An experimental and computational study of wall to bed heat transfer in a bubbling gas–solid fluidized bed. *International Journal of Multiphase Flow*, 42 :9–23, 2012.
- [362] Serge Stepanovich Zabrodski. *Hydrodynamics and heat transfer in fluidized beds*. Massachusetts Institute of Technology, 1966.
- [363] LI Zaichik and AA Vinberg. Modeling of particle dynamics and heat transfer in turbulent flows using equations for first and second moments of velocity and temperature fluctuations. In *8th Symposium on Turbulent Shear Flows, Volume 1*, volume 1, pages 10–2, 1991.
- [364] Fermin ZARZA BALEATO. *Analyse des phénomènes de mélange et de ségrégation de deux populations différentes de particules solides dans un lit fluidisé par un gaz*. PhD thesis, 1986.
- [365] Taofang Zeng and Wei Biao Fu. The ratio co/co<sub>2</sub> of oxidation on a burning carbon surface. *Combustion and flame*, 107(3) :197–210, 1996.
- [366] Yong Zhang, Baosheng Jin, and Wenqi Zhong. Experimental investigation on mixing and segregation behavior of biomass particle in fluidized bed. *Chemical Engineering and Processing : Process Intensification*, 48(3) :745–754, 2009.
- [367] Wenqi Zhong, Yuanquan Xiong, Zhulin Yuan, and Mingyao Zhang. Dem simulation of gas–solid flow behaviors in spout-fluid bed. *Chemical Engineering Science*, 61(5) :1571–1584, 2006.
- [368] Haosheng Zhou, Gilles Flamant, and Daniel Gauthier. Dem-les of coal combustion in a bubbling fluidized bed. part i : gas-particle turbulent flow structure. *Chemical engineering science*, 59(20) :4193–4203, 2004.
- [369] HP Zhu, ZY Zhou, RY Yang, and AB Yu. Discrete particle simulation of particulate systems : a review of major applications and findings. *Chemical Engineering Science*, 63(23) :5728–5770, 2008.

## Résumé :

Les filières de production d'énergie à partir de ressources dites vertes et renouvelables, telle que la biomasse, connaissent actuellement un fort développement. La conversion thermochimique de cette biomasse, par gazéification, est un procédé utilisé depuis plus d'un siècle mais qui nécessite encore d'importants développements en terme d'optimisation du rendement et d'amélioration de la qualité des gaz produits.

Le travail réalisé en collaboration entre l'entreprise CNIM et le laboratoire IUSTI a permis la mise en place d'un outil de simulation numérique afin d'étudier à l'échelle locale différents phénomènes couplés qui se produisent dans un réacteur de gazéification en lit fluidisé dense. L'approche choisie, DEM (Discrete Element Method), est basée sur le suivi de paquets de particules. Les résultats de simulation ont été comparés à des mesures expérimentales réalisées dans les laboratoires IUSTI et LERMAB : mesure de pression dans un lit fluidisé peu profond et caractérisation de la réaction de pyrolyse par suivis temporels de la masse volumique par une méthode innovante et de la température de la particule de biomasse ainsi que la composition des gaz produits. À plus grande échelle, les prédictions numériques du code ont été comparées à des mesures expérimentales de profil de vitesse des particules et de mélange et ségrégation issues de la littérature. Les résultats numériques du lit fluidisé bisolide sans et avec réactions chimiques, obtenus sont en bon accord avec les mesures expérimentales. Ils ont permis de mettre en évidence le fort couplage entre les phénomènes hydrodynamiques et thermochimiques.

Ces travaux ouvrent de nouvelles perspectives tant sur le plan de l'expérimentation que de la simulation numérique où l'approche DEM retenue a montré un fort potentiel. L'extrapolation du modèle DEM pour la simulation de la gazéification à des réacteurs industriels reste encore un défi au regard des ressources informatiques.

*Mots clés : lit fluidisé, hydrodynamique, gazéification, biomasse, transferts thermiques, réaction chimique, phénomènes couplés, cinétique de pyrolyse, DEM, simulation numérique.*

## Abstract :

Energy production from green and renewable resources, such as biomass, are currently experiencing a significant growth. Thermochemical conversion of this biomass by gasification is a process used for over a century but still requires significant developments in terms of rentability optimization and quality improvement of products gases.

The work carried out in collaboration between the CNIM company and the IUSTI laboratory allowed the establishment of a numerical simulation tool to study locally different coupled phenomena occurring in a dense fluidized bed gasification reactor. The chosen approach, DEM (Discrete Element Method), is based on the monitoring of particle packets. The simulation results were compared to experimental measurements realised in IUSTI and LERMAB laboratories : measuring pressure in a shallow fluidized bed and characterization of pyrolysis reaction with the time tracking of particle density by an innovative method, temperature and the composition of the products gases. On a larger scale, the numerical code predictions were compared with velocity, particles mixing and segregation profiles from experimental measurements of the literature. The obtained numerical results of bi-solid fluidized bed with and without chemical reactions are in good agreement with the experimental measurements. It helped to highlight the strong coupling between hydrodynamic and thermochemical phenomena.

This work opens up new perspectives on the experimental plan and numerical simulation which DEM approach has shown great potential. The extrapolation of the DEM model for the simulation of gasification industrial reactors remains a challenge in terms of computer resources.

*Keywords : fluidized bed gasification, hydrodynamics, biomass, heat transfer, chemical reaction, coupled phenomena, kinetics of pyrolysis, DEM numerical simulation.*