

Thèse de Doctorat

François RICOUL

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : *Matières, Molécules et Matériaux en Pays de La Loire (3MPL)*

Discipline : *Chimie des matériaux (Section CNU 33)*

Unités de recherche : *Institut des Matériaux Jean Rouxel - UMR CNRS 6502 - Université de Nantes
GEPEA - UMR CNRS 6144 - Ecoles des Mines de Nantes*

Soutenue le 17 octobre 2016

Association d'un procédé de gazéification avec une pile à combustible haute température (SOFC) pour la production d'électricité à partir de biomasse

JURY

Président :	Guy OUVRARD , Professeur, Université de Nantes
Rapporteurs :	Jean-Marc BASSAT , Directeur de recherche, CNRS-ICMCB, Bordeaux Jean-Louis FANLO , Professeur, LGEI, Ecole des Mines d'Alès
Examineurs :	Loïc ANTOINE , Ingénieur, ADEME, Angers Frédéric BOURGOIS , Collaborateur scientifique, Université catholique de Louvain
Invité(s) :	Anthony KERIHUEL , Président, S3D (SAS), Nantes
Directeur de Thèse :	Annie LE GAL LA SALLE , Chargé de recherche - HDR, IMN, Nantes
Co-directeur de Thèse :	Albert SUBRENAT , Maître Assistant - HDR, GEPEA, Ecole des Mines de Nantes
Co-encadrant de Thèse :	Olivier JOUBERT , Professeur, Université de Nantes

Résumé

La pile SOFC, qui fonctionne entre 700 et 800°C, est appropriée pour valoriser du gaz issu de la gazéification de la biomasse en électricité. Son haut rendement électrique (50 à 60%) permettrait de doubler celui des installations de cogénération par gazéification actuelles. Cette thèse, sous contrat Cifre entre la société S3D, l'Institut des Matériaux de Nantes et l'Ecole des Mines de Nantes, est associée au projet ValorPac, soutenu par l'ADEME et regroupant différents partenaires (IMN, Fiaxell, S3D et SAS Syngas). L'objectif est de prouver expérimentalement la faisabilité du couplage entre SOFC et gazéification de la biomasse.

Les travaux ont abouti à la construction d'une unité pilote de gazéification selon un concept breveté. Les tests ont validé le fonctionnement avec 7 kg.h⁻¹ de plaquettes de bois et 10 kg.h⁻¹ de granulés de bois. Une composition moyenne de 14% de CO, 15% d'H₂, 20% de CO₂, 1% de CH₄ et 49% de N₂, a été obtenue.

En parallèle le fonctionnement des cellules SOFC 2R-Cell™ avec des gaz similaires à ceux de la gazéification de la biomasse a été validé. Les résultats ont montré qu'un ppmv d'H₂S suffit à dégrader de 20% les performances alors qu'une teneur de 100 ppmv d'HCl n'affecte pas les réactions électrochimiques.

Les travaux ont aussi validé l'utilisation de la Bauxaline® pour éliminer l'H₂S à haute température. Il s'agit d'un coproduit industriel issu de l'extraction de l'alumine et fortement chargé en oxydes de fer. Il a permis de réduire une teneur en H₂S de 200 ppmv à moins de 8 ppmv pendant plusieurs heures. A 400°C et à une percée 1 ppmv la capacité de traitement a été estimée à 70 g_S.kg⁻¹.

Mots clés

Pile à combustible, Gazéification, Biomasse, SOFC, Cogénération, Désulfuration, Syngas

Abstract

Combination of a gasification process with a high temperature fuel cell (SOFC) for convert biomass into electricity

The SOFC, which operates between 700 and 800°C, is appropriate to convert the gas from biomass gasification into electricity. Its high electrical yield (50-60%) could double those of current CHP plants using gasification process. The objective of our work is to prove experimentally the feasibility of coupling SOFC and biomass gasification. This thesis is associated with ValorPac project in partnership with Institut des Matériaux of Nantes, S3D Company, Ecole des Mines of Nantes, Fiaxell and SAS Syngas companies and supported by ARNT and ADEME.

During our work, a gasification pilot plant was built according to a patented concept. Its operation with 7 kg.h⁻¹ of wood chips and 10 kg.h⁻¹ of wood pellets was tested successfully. An average composition of 14% CO, 15% H₂, 20% CO₂, 1% CH₄ and 49% N₂, was obtained.

In parallel, operation of SOFC cells with gases similar to those of biomass gasification has been proved. Results showed that 1 ppmv of H₂S was enough to decrease the cell's power by 20% while 100 ppmv of HCl doesn't affect the electrochemical reactions.

Our work confirmed the use of Bauxaline® to eliminate H₂S at high temperature. This material is an industrial byproduct derived from alumina extraction which contains 50% of iron oxides. A content of 200 ppmv H₂S was reduced to 8 ppmv for several hours. Treatment capacity was estimated at 70 gS.kg⁻¹ with a breakthrough of 1 ppmv and an operating temperature of 400°C.

Keywords

Fuel Cell, Gasification, Biomass, SOFC, CHP, Desulfurization, Syngas

Remerciements

Ce travail est le fruit d'une très belle collaboration entre la société S3D (PME Nantaise), l'Institut des Matériaux de Nantes (équipe ST2E) et l'Ecole des Mines de Nantes (équipe DSEE).

Je tiens à remercier Monsieur Bassat et Monsieur Fanlo de m'avoir fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon travail et d'avoir eu le courage d'analyser, en détail et avec pertinence, ce manuscrit de 250 pages. Merci également à Monsieur Bourgois, d'avoir fait le déplacement depuis la Belgique, pour m'apporter ses remarques précieuses sur la gazéification. Je remercie aussi M. Antoine, et au passage l'ADEME, d'avoir suivi et soutenu le projet. Enfin, merci à Monsieur Guy Ouvrard d'avoir présider ce jury avec sérieux et décontraction, ce fut un honneur.

J'exprime toute ma gratitude et sympathie à Annie Le Gal La Salle et Albert Subrenat, mes deux co-directeurs de thèse, ainsi qu'à Olivier Joubert, mon co-encadrant. Je garde un excellent souvenir de nos réunions et discussions diverses qui se sont toujours passées dans la bonne humeur partagée. Merci pour vos conseils précieux sur la rédaction du manuscrit et votre temps consacré à la préparation de la soutenance. Sans vous, cette thèse n'aurait pas la même couleur. J'espère que nous aurons l'occasion de travailler à nouveau ensemble. Merci infiniment !

Je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à Anthony Kerihuel et à David Guianvarch de m'avoir confié ce travail. Vous avez su me faire confiance et me laisser toute l'autonomie dont j'avais besoin. Félicitations, aussi, à toute l'équipe S3D d'arriver à maintenir le bateau à flots malgré les difficultés rencontrées. Espérons que nous arrivions maintenant en eaux calmes et prospères ! Merci à tous les collègues : Germain (mon colocataire de bureau !), Paul, Audrey, Sophie, Yoann, Tanguy et bien évidemment Jonathan. Je n'oublie pas la team « Biogaz View » : Damien et Mamadou.

Merci aux stagiaires que j'ai pu encadrer : Marie et Jonathan, sans qui les travaux de thèse ne seraient pas possibles. Merci aussi à ceux encadrés par Annie : Benoit, Erwan, Arnaud, Zhenye et Alexandre.

Comment ne pas remercier Alain Jahan et Richard Gohier, dirigeants de la société Servi-Loire, qui ont fait plus que fabriquer les pièces du réacteur de gazéification. Merci à vous de nous avoir permis de réaliser les tests dans vos locaux. Merci à toute l'équipe : Franck, Mickaël, Jean-Paul, Anthony, Mathieu, François et toutes les personnes que j'ai pu croiser. J'ai vraiment apprécié venir travailler chez vous et sentir cette bonne odeur d'atelier !

Merci aux personnes de l'IMN et de l'équipe ST2E que j'ai pu croiser : Nathalie, Eric, Guylaine, Catherine, Mauricette, Patrick, Françoise, etc. Je n'ai malheureusement pas eu beaucoup l'occasion de venir « manipuler » chez vous.

Un grand merci à l'équipe technique de la Hall DSEE : Eric, François-Xavier, Katell, Patrick d'avoir mis en place les montages expérimentaux et de m'avoir formé aux techniques d'analyses.

Pour terminer, je souhaite remercier ma famille et mes amis pour leur soutien et pour être là tout simplement. Merci à ma Maman pour sa précieuse relecture finale. Merci à toi, Marjorie, de vivre à mes côtés dans la poussière de la rénovation, merci de ta patience (surtout les semaines précédant la soutenance !), et merci de nous avoir fait deux petits mecs, Louïs et Mathys, qui ont pointé le bout de leur nez au cours de ces années et qui nous remplissent chaque jour de bonheur ! Je vous aime fort tous les trois...

Tables des matières

RESUME	1
ABSTRACT	2
REMERCIEMENTS	3
TABLES DES MATIERES	6
LISTE DES FIGURES	8
LISTE DES TABLEAUX	12
INTRODUCTION GENERALE	14
CHAPITRE 1 GENERALITES : DE LA BIOMASSE A LA PILE SOFC	19
1.1 LA BIOMASSE	20
1.1.1 <i>Définition</i>	20
1.1.2 <i>Ressources</i>	20
1.1.3 <i>Les voies de valorisation énergétique</i>	22
1.2 LA GAZEIFICATION	30
1.2.1 <i>Principes</i>	30
1.2.2 <i>Les différentes technologies</i>	39
1.2.3 <i>Le gaz de synthèse (ou "syngas")</i>	47
1.2.4 <i>La cogénération par gazéification</i>	48
1.2.5 <i>Quelques fournisseurs</i>	51
1.3 LA PILE SOFC	52
1.3.1 <i>Généralités sur les piles à combustibles</i>	52
1.3.2 <i>Fonctionnement de la SOFC</i>	53
1.3.3 <i>Outils d'évaluation des performances d'une cellule SOFC</i>	58
1.3.4 <i>Matériaux utilisés</i>	64
1.3.5 <i>Mise en œuvre technologique</i>	68
1.4 L'ASSOCIATION GAZEIFICATION/SOFC.....	72
1.4.1 <i>Intérêts</i>	73
1.4.2 <i>Point clef : La qualité du gaz</i>	74
1.4.3 <i>Projets existants</i>	87
1.4.4 <i>Conclusion</i>	92
CHAPITRE 2 ETUDE EXPERIMENTALE D'UNE UNITE PILOTE DE GAZEIFICATION.....	93
2.1 INTRODUCTION	94
2.1.1 <i>Concept</i>	94
2.1.2 <i>Enjeux</i>	95
2.2 DESCRIPTION DE L'UNITE DE GAZEIFICATION	96
2.2.1 <i>Le réacteur</i>	97
2.2.2 <i>Equipements auxiliaires</i>	105
2.2.3 <i>Démarrage et pilotage</i>	107
2.2.4 <i>Instrumentation</i>	110
2.2.5 <i>Mesure de la teneur en goudrons et H₂S</i>	116
2.3 RESULTATS ET DISCUSSION	119
2.3.1 <i>Essais et mesures préliminaires</i>	119
2.3.2 <i>Essais avec les plaquettes de bois</i>	125
2.3.3 <i>Essais avec les granulés de bois</i>	141
2.3.4 <i>Contrainte technique</i>	147
2.4 CONCLUSION	148

CHAPITRE 3	ETUDE EXPERIMENTALE DE CELLULES SOFC.....	151
3.1	INTRODUCTION	152
3.2	MATERIELS ET METHODES.....	153
3.2.1	<i>Cellules SOFC</i>	<i>153</i>
3.2.2	<i>Dispositif expérimental.....</i>	<i>154</i>
3.2.3	<i>Courbes de polarisation.....</i>	<i>157</i>
3.2.4	<i>Rendement électrique</i>	<i>158</i>
3.2.5	<i>Spectroscopie d'impédance complexe.....</i>	<i>159</i>
3.3	RESULTATS ET DISCUSSION	161
3.3.1	<i>Tests de référence avec H₂/N₂.....</i>	<i>161</i>
3.3.2	<i>Influence du CO</i>	<i>171</i>
3.3.3	<i>Influence du CO₂.....</i>	<i>180</i>
3.3.4	<i>Mélange représentatif du syngas.....</i>	<i>185</i>
3.3.5	<i>Influence de l'H₂S.....</i>	<i>189</i>
3.3.6	<i>Influence de l'HCl.....</i>	<i>193</i>
3.3.7	<i>Etudes de vieillissement des cellules</i>	<i>197</i>
3.4	CONCLUSION	207
CHAPITRE 4	TRAITEMENT DE L'H₂S A HAUTE TEMPERATURE PAR UN COPRODUIT DE LA PRODUCTION DE L'ALUMINE	211
4.1	INTRODUCTION BIBLIOGRAPHIQUE.....	212
4.1.1	<i>Principes de la désulfuration par transfert-réaction sur oxyde métallique</i>	<i>213</i>
4.1.2	<i>La Bauxaline®</i>	<i>218</i>
4.1.3	<i>Influence des conditions opératoires.....</i>	<i>222</i>
4.2	MATERIELS ET METHODES.....	225
4.2.1	<i>Dispositif expérimental.....</i>	<i>225</i>
4.2.2	<i>Conditions opératoires</i>	<i>227</i>
4.2.3	<i>Courbe et temps de percée.....</i>	<i>228</i>
4.2.4	<i>Capacités de traitement</i>	<i>229</i>
4.3	RESULTATS ET DISCUSSIONS	232
4.3.1	<i>Réactivité des gaz H₂, CO, CO₂ avec H₂S.....</i>	<i>232</i>
4.3.2	<i>Influence de la température sur la désulfuration</i>	<i>235</i>
4.3.3	<i>Etude de la production de soufre élémentaire</i>	<i>238</i>
4.3.4	<i>Influence du temps de séjour.....</i>	<i>241</i>
4.4	APPROCHE INDUSTRIELLE.....	243
4.4.1	<i>Données d'entrée</i>	<i>243</i>
4.4.2	<i>Définition des relations.....</i>	<i>245</i>
4.4.3	<i>Résultats de dimensionnement</i>	<i>246</i>
4.5	CONCLUSION	247
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		249
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		255
ANNEXES.....		263

Liste des figures

FIGURE 1-1 : OBJECTIFS ENR 2020 EN FONCTION DES SECTEURS ET DES TYPES D'ENERGIE [1].....	21
FIGURE 1-2 : REPARTITION DES RESSOURCES EN BIOMASSE VALORISABLE EN ENERGIE [1].....	22
FIGURE 1-3 : DIAGRAMME DES DIFFERENTES VOIES DE VALORISATION ENERGETIQUE DE LA BIOMASSE	23
FIGURE 1-4 : FILIERE DE PRODUCTION D'ETHANOL [2].....	24
FIGURE 1-5 : ETAPES DE LA METHANISATION [3].....	25
FIGURE 1-6 : PRINCIPE SIMPLIFIE DE LA COMBUSTION DU BOIS [4]	27
FIGURE 1-7 : MECANISMES DU PROCEDE DE GAZEIFICATION.....	30
FIGURE 1-8 : PRINCIPES DE LA PYROLYSE DU BOIS [4].....	33
FIGURE 1-9 : PUISSANCE ET CAPACITE DES DIFFERENTES TECHNOLOGIES DE GAZEIFICATION [9]	39
FIGURE 1-10 : PRINCIPE D'UN REACTEUR A CONTRE-COURANT [6]	40
FIGURE 1-11 : PRINCIPE D'UN REACTEUR A CO-COURANT	41
FIGURE 1-12 : PRINCIPE DU REACTEUR « DOUBLE FIRE » [10].....	41
FIGURE 1-13 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU PROTOTYPE ETAGE VIKING DTU [11]	42
FIGURE 1-14 : REACTEUR A LIT FLUIDISE DENSE [6]	43
FIGURE 1-15 : REACTEUR A LIT FLUIDISE CIRCULANT [6]	44
FIGURE 1-16 : REACTEUR A LIT ENTRAINE [12]	44
FIGURE 1-17 : ETAT DE MATURETE DES PROCEDES DE GAZEIFICATION SELON LES GAMMES DE PUISSANCE.....	45
FIGURE 1-18 : SYNOPTIQUE D'UNE INSTALLATION DE COGENERATION PAR GAZEIFICATION	48
FIGURE 1-19 : BILAN ENERGETIQUE D'UNITE DE COGENERATION PAR GAZEIFICATION	50
FIGURE 1-20 : SCHEMA DE PRINCIPE D'UN CELLULE SOFC [16].....	53
FIGURE 1-21 : ILLUSTRATION DE LA COUCHE DE DIFFUSION COTE ANODE (A = ANODE, E = ELECTROLYTE ET C = CATHODE) [18].....	57
FIGURE 1-22 : COURBE DE POLARISATION D'UNE CELLULE SOFC [20].....	58
FIGURE 1-23 : RENDEMENT IDEAL SOFC FONCTION DE LA TEMPERATURE VS RENDEMENT DE CARNOT	59
FIGURE 1-24 : RENDEMENT THEORIQUE, « FUEL UTILIZATION » ET RENDEMENT DE NERNST FONCTION DE UCELL = ETH_NERNST ADAPTE DE [22]	61
FIGURE 1-25 : SCHEMATISATION DES POINTS TRIPLES D'UNE ANODE DE TYPE CERMET [18]	67
FIGURE 1-26 : SCHEMATISATION DES SUPPORTS MECANQUES DES CELLULES SOFC : A) ELECTROLYTE, B) ANODE, C) METAL [19] ..	68
FIGURE 1-27 : SCHEMATISATION D'UNE CELLULE TUBULAIRE (A) ET PLANE (B) [30]	70
FIGURE 1-28 : DELPHI GEN 4 SOFC STACK	71
FIGURE 1-29 : SCHEMATISATION D'UN STACK SOFC	71
FIGURE 1-30 : OBSTRUCTION DES PORES DE LA SURFACE ACTIVE DE L'ANODE [32]	75
FIGURE 1-31 : PRINCIPE DE L'EMPOISONNEMENT AU SOUFRE D'UNE ANODE Ni/YSZ [50].....	80
FIGURE 1-32 : FILTRE CYCLONE (WIKIPEDIA).....	83
FIGURE 2-1 : CONCEPT DU REACTEUR DE GAZEIFICATION S3D	94
FIGURE 2-2 : PHOTO DU 1 ^{ER} PROTOTYPE	94
FIGURE 2-3 : PHOTO DE L'UNITE DE GAZEIFICATION	96
FIGURE 2-4 : VUE D'ENSEMBLE DU REACTEUR DE GAZEIFICATION	97
FIGURE 2-5 : PHOTO DU SYSTEME D'ALIMENTATION	98
FIGURE 2-6 : SCHEMA DE LA ZONE CENTRALE DU REACTEUR	99
FIGURE 2-7 : A) VUE EN COUPE DU BRULEUR, B) PHOTO DU BRULEUR.....	100
FIGURE 2-8 : BRULEUR AVEC INJECTEURS PLUS LONG	101
FIGURE 2-9 : SCHEMA DE LA ZONE DE REDUCTION	102
FIGURE 2-10 : SCHEMA DU SYSTEME DE TRAPPES.....	103
FIGURE 2-11 : REDUCTION DEPORTEE.....	104
FIGURE 2-12 : GARNITURE ETANCHE	104
FIGURE 2-13 : PHOTO DU SYSTEME D'EXTRACTION	104
FIGURE 2-14 : JOINT D'ETANCHEITE	105
FIGURE 2-15 : POSITION DES JOINTS D'ETANCHEITE	105
FIGURE 2-16 : AUXILIAIRES - VUE DE FACE	106

Liste des figures

FIGURE 2-17 : AUXILIAIRES - VUE D'ARRIERE	106
FIGURE 2-18 : SCHEMA DE PROCEDE DE L'INSTALLATION	107
FIGURE 2-19 : MONTAGE DES SONDES DE TEMPERATURE	111
FIGURE 2-20 : POSITION DES TC A L'INTERIEUR DU REACTEUR	112
FIGURE 2-21 : CAPTEUR DE PRESSION	113
FIGURE 2-22 : MESURES DES DEBITS D'AIR	113
FIGURE 2-23 : ANALYSEUR GAS 3150 SYNGAS	114
FIGURE 2-24 : SYSTEME DE CONDITIONNEMENT DU GAZ AVANT ANALYSE	115
FIGURE 2-25 : SCHEMA DU RESEAU MODBUS	115
FIGURE 2-26 : BOITES D'ACQUISITION « TERRAIN »	116
FIGURE 2-27 : PHOTO DU SYSTEME DE PRELEVEMENT DU GAZ	117
FIGURE 2-28 : SCHEMA DU SYSTEME DE PRELEVEMENT	117
FIGURE 2-29 : APPAREIL DE MESURE KARL-FISHER.....	118
FIGURE 2-30 : ESSAIS DE CONVOYAGE AVEC DES GRANULES	119
FIGURE 2-31 : TESTS A FROID - SCHEMA REACTEUR	120
FIGURE 2-32 : PERTE DE CHARGE DU REACTEUR SELON LE DEBIT D'AIR	121
FIGURE 2-33 : PHOTO DES FUITES AUX JOINTS DE BRIDES.....	122
FIGURE 2-34 : A) ANCIENNE TRAPPE, B) NOUVELLE TRAPPE.....	125
FIGURE 2-35 : ESSAI 1.0 ; A) TEMPERATURES AU CŒUR DE LA ZONE DE PYROLYSE ; B) TEMPERATURES DANS LA ZONE D'OXYDATION CENTRALE ; C) TEMPERATURES AU CŒUR DE LA ZONE DE REDUCTION	129
FIGURE 2-36 : ESSAI 1.0 - COMPOSITION DU GAZ.....	130
FIGURE 2-37 : ESSAI 1.2 ; A) TEMPERATURES AU CŒUR DE LA ZONE DE PYROLYSE ; B) TEMPERATURES DANS LA ZONE D'OXYDATION CENTRALE ; C) TEMPERATURES AU CŒUR DE LA ZONE DE REDUCTION	134
FIGURE 2-38 : ESSAI 1.2 - COMPOSITION DU GAZ.....	135
FIGURE 2-39 : ESSAI 1.2 - CONDENSATS COLLECTES PAR LE SERPENTIN	138
FIGURE 2-40 : ILLUSTRATION DES ECHANGES THERMIQUES OXYDATION/PYROLYSE/REDUCTION	139
FIGURE 2-41 : ESSAI 0.5 ; A) TEMPERATURES AU CŒUR DE LA ZONE DE PYROLYSE ; B) TEMPERATURES DANS LA ZONE D'OXYDATION CENTRALE ; C) TEMPERATURES AU CŒUR DE LA ZONE DE REDUCTION	143
FIGURE 2-42 : ESSAI 0.5 - COMPOSITION DU GAZ.....	144
FIGURE 2-43 : DEFORMATION DE BRIDE.....	147
FIGURE 2-44 : ECHANGES THERMIQUES OXYDATION/PYROLYSE/REDUCTION MODIFIES.....	150
FIGURE 3-1 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE D'UNE CELLULE 2R-CELL™.....	153
FIGURE 3-2 : SCHEMA DU BANC DE TEST DES CELLULES SOFC [67]	154
FIGURE 3-3 : INSTALLATION DU BANC DANS LE FOUR.....	155
FIGURE 3-4 : PROTOCOLE DE MONTEE EN TEMPERATURE DES CELLULES	155
FIGURE 3-5 : SCHEMA DE LA PLATINE DE MELANGE DES GAZ.....	156
FIGURE 3-6 : PRINCIPE DE LA SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE [71]	159
FIGURE 3-7 : EXEMPLE D'UN DIAGRAMME DE NYQUIST (BLEU) ADAPTE DE [71], [72].....	160
FIGURE 3-8 : CIRCUIT EQUIVALENT ASSOCIE AU DIAGRAMME DE NYQUIST DE LA FIGURE 3-7	160
FIGURE 3-9 : COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 107.9 FONCTIONNANT SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} HUMIDIFIE A 3% _{VOL} COTE ANODE	162
FIGURE 3-10 : DIAGRAMME DE NYQUIST DE LA CELLULE 107.9 A L'OCV FONCTIONNANT SOUS LES MEMES CONDITIONS OPERATOIRES QUE LA FIGURE 3-9.....	163
FIGURE 3-11 : COURBES PRESENTANT L'EVOLUTION DE L'OCV ET DE LA PUISSANCE MAXIMALE P _{MAX} EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} HUMIDIFIE A 3% _{VOL} COTE ANODE	166
FIGURE 3-12 : COURBES PRESENTANT L'EVOLUTION A LA PUISSANCE MAXIMALE DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR A L'OCV EN FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} HUMIDIFIE A 3% _{VOL} COTE ANODE	167

Liste des figures

FIGURE 3-13 : COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR A) LA CELLULE 107.3 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) x% _{VOL} H ₂ / (1-x)% _{VOL} N ₂ COTE ANODE AVEC x = 5, 10, 15, 20, 25, 45, 50 ; B) LA CELLULE 166.31 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) x% _{VOL} H ₂ / (1-x)% _{VOL} N ₂ COTE ANODE AVEC x = 40 ET 100. C) DIAGRAMME DE NYQUIST A 750°C A L'OCV POUR (A) LA CELLULE 107.3 ALIMENTEE AVEC 10% _{VOL} D'H ₂ ET (B) LA CELLULE 166.31 ALIMENTEE AVEC 100% _{VOL} D'H ₂ . D) ZOOM DU DIAGRAMME C. (TRAVAUX PUBLIES DANS J. HYDROGEN ENERGY [90])	168
FIGURE 3-14 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN H ₂ POUR LES CELLULES 107.3 ET 107.10 ; B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE ET DU RENDEMENT ELECTRIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN H ₂ POUR LES CELLULES 107.3 ET 107.10.	169
FIGURE 3-15 : A) COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 107.3 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) x% _{VOL} CO/ (1-x)% _{VOL} N ₂ COTE ANODE AVEC x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50. B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE LA PUISSANCE MAXIMALE POUR LA CELLULE 107.3 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CO ET COMPARAISON AVEC LE FONCTIONNEMENT SOUS H ₂	172
FIGURE 3-16 : DIAGRAMME DE NYQUIST DE LA CELLULE 107.3 A L'OCV FONCTIONNANT SOUS LES CONDITIONS OPERATOIRES DE LA FIGURE 3-15	173
FIGURE 3-17 : A) COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT A 850°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) x% _{VOL} CO/ x% _{VOL} H ₂ / (1-2x)% _{VOL} N ₂ COTE ANODE AVEC x = 10, 15, 20 ; B) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET DE L'OCV POUR LA CELLULE 107.10 EN FONCTION DU MELANGE CO/H ₂ ET COMPARAISON AVEC LE FONCTIONNEMENT SOUS H ₂ ; C) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR POUR LA CELLULE 107.10 EN FONCTION DU MELANGE CO/H ₂ ET COMPARAISON AVEC LE FONCTIONNEMENT SOUS H ₂	177
FIGURE 3-18 : HISTOGRAMME COMPARANT L'EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE, DU RENDEMENT FARADIQUE ET DU RENDEMENT ELECTRIQUE POUR LA CELLULE 107.2 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS DIFFERENTS MELANGES CO/H ₂ HUMIDIFIE A 3% _{VOL} COTE ANODE AVEC UN FONCTIONNEMENT A 40% _{VOL} D'H ₂	178
FIGURE 3-19 : A) COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT A 850°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) 15% _{VOL} H ₂ / 15% _{VOL} CO / x% _{VOL} CO ₂ / (0,7-x)% _{VOL} N ₂ COTE ANODE AVEC x = 0, 5, 10, 15, 20 ; B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE LA PUISSANCE MAXIMALE POUR LA CELLULE 107.10 EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CO ₂ ET COMPARAISON AVEC LE FONCTIONNEMENT SOUS 30% _{VOL} H ₂	182
FIGURE 3-20 : A) COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE MAXIMALE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) 15% _{VOL} H ₂ / 15% _{VOL} CO / 10% _{VOL} CO ₂ / 60% _{VOL} N ₂ COTE ANODE POUR DIFFERENTES TEMPERATURES ALLANT DE 600 A 850°C ; B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR POUR LA CELLULE 107.10 EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET COMPARAISON AVEC LE FONCTIONNEMENT SOUS 30% _{VOL} H ₂	184
FIGURE 3-21 : A) COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LES CELLULES 107.10 ET 107.2 FONCTIONNANT SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS DIFFERENTS MELANGES HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) DE H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ /N ₂ COTE ANODE A 750°C ; B) COMPARAISON DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET DE L'OCV ; C) COMPARAISON DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR.....	188
FIGURE 3-22 : COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT A 850°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} (3% _{VOL} H ₂ O) ET DIFFERENTES TENEURS D'H ₂ S.....	190
FIGURE 3-23 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET DE L'OCV POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT A 850°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) 15% _{VOL} H ₂ / 15% _{VOL} CO / 10% _{VOL} CO ₂ / 60% _{VOL} N ₂ COTE ANODE ET DIFFERENTES TENEURS EN H ₂ S ALLANT DE 0 A 5 PPMV ; B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR POUR LA CELLULE 107.10 EN FONCTION DE LA TENEUR EN H ₂ S	192
FIGURE 3-24 : COURBES REPRESENTATIVES DES VARIATIONS DU POTENTIEL U ET DE LA PUISSANCE P EN FONCTION DE LA DENSITE DE COURANT J POUR LA CELLULE 119 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} (3% _{VOL} H ₂ O) ET DIFFERENTES TENEURS D'HCL	194

Liste des figures

FIGURE 3-25 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET DE L'OCV POUR LA CELLULE 119 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS UN MELANGE HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) 17% _{VOL} H ₂ / 20% _{VOL} CO / 10% _{VOL} CO ₂ / 3% _{VOL} CH ₄ / 50% _{VOL} N ₂ COTE ANODE ET DIFFERENTES TENEURS EN HCL ALLANT DE 0 A 100 PPMV ; B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR POUR LA CELLULE 119 EN FONCTION DE LA TENEUR EN HCL.....	196
FIGURE 3-26 : MESURES REFERENCES A 850°C DE LA CELLULE 107.10 ALIMENTEE COTE ANODE PAR H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} AU COURS DE L'ETUDE.....	197
FIGURE 3-27 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET L'OCV AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O CONTENANT 1 PPMV D'H ₂ S. B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O CONTENANT 1 PPMV D'H ₂ S.	200
FIGURE 3-28 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET L'OCV AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O SOUMISE PREALABLEMENT A 1 PPM D'H ₂ S PENDANT 72H. B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O 202	202
FIGURE 3-29 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET L'OCV AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O CONTENANT 2 PPMV D'H ₂ S. B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O CONTENANT 2 PPMV D'H ₂ S.	204
FIGURE 3-30 : A) EVOLUTION DE LA PUISSANCE MAXIMALE ET L'OCV AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O SOUMISE PREALABLEMENT A 2 PPM D'H ₂ S PENDANT 77H. B) EVOLUTION DU RENDEMENT FARADIQUE, DU RENDEMENT ELECTRIQUE ET DE L'ASR AU COURS DU TEMPS POUR LA CELLULE 107.11 ALIMENTEE A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ FIXE A 40/60% _{VOL} ET 3% _{VOL} H ₂ O 205	205
FIGURE 4-1 : MECANISMES DE TRANSFERTS, A) TRANSFERTS EXTERNES ; B) TRANSFERTS INTERNES [94]	214
FIGURE 4-2 : SCHEMA DU PROCEDE BAYER [102].....	218
FIGURE 4-3 : BILAN DE PRODUCTION ET GESTION DES RESIDUS DU SITE DE GARDANNE [102]	219
FIGURE 4-4 : PHOTOGRAPHIQUE D'UN ECHANTILLON DE BAUXALINE®	222
FIGURE 4-5 : PHOTO D'UNE COLONNE EN QUARTZ	225
FIGURE 4-6 : SCHEMA DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL	226
FIGURE 4-7 : ILLUSTRATION D'UNE COURBE DE PERCEE.....	228
FIGURE 4-8 : INFLUENCE DE LA PRESENCE H ₂ SUR LA TENEUR EN H ₂ S SELON LA TEMPERATURE.....	232
FIGURE 4-9 : INFLUENCE DE LA PRESENCE CO SUR LA TENEUR EN H ₂ S SELON LA TEMPERATURE.....	233
FIGURE 4-10 : INFLUENCE DE LA PRESENCE CO ₂ SUR LA TENEUR EN H ₂ S SELON LA TEMPERATURE	234
FIGURE 4-11 : EVOLUTION DES COURBES DE PERCEES OBTENUES POUR 3 G DE BAUXALINE® A 400 ET 600°C AVEC UN DEBIT DE GAZ DE 500 ML.MIN ⁻¹ CONSTITUE DE N ₂ ET D'H ₂ S A 200 PPMV	236
FIGURE 4-12 : DEPOSITION DE SOUFRE SUR LE TUYAU DE SORTIE.....	237
FIGURE 4-13 : A) COURBE DE PERCEE BRUTE OBTENUE POUR 3 G DE BAUXALINE® A 600°C AVEC UN DEBIT DE GAZ DE 500 ML.MIN ⁻¹ CONSTITUE DE N ₂ ET D'H ₂ S A 200 PPMV AVEC UN ARRET DE L'INJECTION D'H ₂ S AU BOUT DE 48H PENDANT ENVIRON 16H; B) ZOOM SUR LA PERIODE DE REINJECTION DE L'H ₂ S.....	239
FIGURE 4-14 : BAUXALINE® APRES DESULFURATION A A) 400°C ET B) 600°C.....	240
FIGURE 4-15 EVOLUTION DES COURBES DE PERCEES OBTENUES A 400°C POUR 3, 5 ET 8 G DE BAUXALINE® AVEC UN DEBIT DE GAZ DE 500 ML.MIN ⁻¹ CONSTITUE DE N ₂ ET D'H ₂ S A 200 PPMV	242
FIGURE 4-16 : PRINCIPE PEMFC [112]	264
FIGURE 4-17 : PRINCIPE AFC [112]	265
FIGURE 4-18 : PRINCIPE PAFC [112]	266
FIGURE 4-19 : PRINCIPE MCFC [112]	267
FIGURE 4-20 : PRINCIPE SOFC [112]	268

Liste des tableaux

TABLEAU 1-1 : RENDEMENT ELECTRIQUES DES PRINCIPAUX PROCÉDES THERMOCHIMIQUES	28
TABLEAU 1-2 : DIFFÉRENTS TYPES DE PYROLYSE	33
TABLEAU 1-3 : PRINCIPAUX AGENTS OXYDANTS	36
TABLEAU 1-4 : VITESSE DE GAZEIFICATION DU COKE A 900°C POUR UN ÉCHANTILLON D'ENVIRON 600 GR.....	37
TABLEAU 1-5 : CONTRAINTES DES DIFFÉRENTS REACTEURS SUR LES PROPRIÉTÉS DE LA BIOMASSE [13].....	46
TABLEAU 1-6 : EXEMPLES DE COMPOSITIONS DU GAZ ISSUS DES PROCÉDES DE GAZEIFICATION (ADAPTE DE [14]).....	47
TABLEAU 1-7 : EXEMPLE DE FOURNISSEURS D'UNITÉ DE GAZEIFICATION.....	51
TABLEAU 1-8 : ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL STANDARD E° A 25 ET 750°C.....	56
TABLEAU 1-9 : DIFFÉRENTS NIVEAUX DE TEMPÉRATURE DE FONCTIONNEMENT DES SOFC.....	69
TABLEAU 1-10 : SOFC VS MOTEUR A GAZ.....	73
TABLEAU 1-11 : RÉSUMÉ DES DERNIÈRES ÉTUDES PORTANT SUR L'EFFETS DES GOUDRONS SUR LES SOFC [28].....	78
TABLEAU 1-12 : SEUILS DE TOLÉRANCES DE LA SOFC AUX CONTAMINANTS.....	82
TABLEAU 2-1 : PROPRIÉTÉS THÉORIQUES DES COMBUSTIBLES	98
TABLEAU 2-2 : CAPACITÉ DU SYSTÈME D'ALIMENTATION	98
TABLEAU 2-3 : FRÉQUENCE D'ALIMENTATION SELON LE DÉBIT DE BOIS	108
TABLEAU 2-4 : POSITION DES TC A L'INTÉRIEUR DU REACTEUR.....	111
TABLEAU 2-5 : CARACTÉRISTIQUES DE L'ANALYSEUR DE GAZ.....	114
TABLEAU 2-6 : PROPRIÉTÉS RÉELLES DES COMBUSTIBLES.....	123
TABLEAU 2-7 : BILANS MATIÈRE ET ÉNERGIE DE L'ESSAI 1.2.....	136
TABLEAU 2-8 : CALCULS ET EXPRESSION DE LA TENEUR EN GOUDRONS	137
TABLEAU 2-9 : MESURE DE LA TENEUR EN H ₂ S.....	138
TABLEAU 2-10 : BILANS MATIÈRE ET ÉNERGIE DE L'ESSAI 0.5.....	145
TABLEAU 3-1 : LISTE DES CELLULES SOFC 2R-CELL™ TESTÉES ET CONDITIONS DE TESTS.....	153
TABLEAU 3-2 : SPÉCIFICATIONS DES DÉBITMÈTRES GAZ.....	157
TABLEAU 3-3 : VALEURS DE P _{FUEL} SELON LES TENEURS EN GAZ COMBUSTIBLE INJECTÉES.....	158
TABLEAU 3-4 : OCV ET ASR OBTENUES POUR LA CELLULE 107.9 FONCTIONNANT SOUS LES MÊMES CONDITIONS OPÉRATOIRES QUE LA FIGURE 3-9	161
TABLEAU 3-5 : MESURES D'IMPÉDANCES A L'OCV POUR LA CELLULE 107.9 FONCTIONNANT SOUS LES MÊMES CONDITIONS OPÉRATOIRES QUE LA FIGURE 3-9	165
TABLEAU 3-6 : COMPARAISON DE LA CONTRIBUTION DE L'ÉLECTROLYTE (R ₁ /ASR) ET DES ÉLECTRODES ((R ₁ -ASR)/ASR) A LA RÉSISTANCE TOTALE DE LA CELLULE 107.9 FONCTIONNANT SOUS LES CONDITIONS OPÉRATOIRES DE LA FIGURE 3-9 ET MESURÉES A L'OCV	165
TABLEAU 3-7 : MESURES D'IMPÉDANCES A L'OCV ET A 0,8 V (107.3) SELON DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS D'H ₂ A 750°C	168
TABLEAU 3-8 : MESURES D'IMPÉDANCES A L'OCV POUR LA CELLULE 107.3 A 750°C POUR DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE CO ET COMPARAISON AVEC H ₂	174
TABLEAU 3-9 : COMPARAISON DES MESURES D'IMPÉDANCES A L'OCV ENTRE LES CELLULES 107.2 ET 107.10 A 750°C ET 850°C POUR UN FONCTIONNEMENT SOUS H ₂ A 40% _{VOL} ET SOUS H ₂ /CO A 20/20% _{VOL}	179
TABLEAU 3-10 : MESURES D'IMPÉDANCES SOUS COURANT A 0,8V DE LA CELLULE 107.10 A 750°C ET 850°C POUR UN FONCTIONNEMENT SOUS H ₂ A 40% _{VOL} ET SOUS H ₂ /CO A 20/20% _{VOL}	179
TABLEAU 3-11 : INFLUENCE DU CO ₂ DANS UN MÉLANGE A 40% _{VOL} H ₂ /N ₂ POUR LA CELLULE 107.2 FONCTIONNANT A 750°C ET LA CELLULE 107.9 FONCTIONNANT A 850°C - COMPARAISON DES VALEURS OBTENUES : OCV, P _{MAX} , ASR, R _{1S} , RELS.....	181
TABLEAU 3-12 : COMPARAISON DES VALEURS D'ASR, DE RENDEMENT FARADIQUE ET DE RENDEMENT ÉLECTRIQUE ENTRE LE FONCTIONNEMENT DE LA CELLULE 107.10 SOUS 30% _{VOL} D'H ₂ ET SOUS UN MÉLANGE H ₂ /CO/CO ₂ A 15/15/10% _{VOL} POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.	185
TABLEAU 3-13 : COMPARAISON DES MESURES D'IMPÉDANCES A L'OCV POUR LES CELLULES 107.10 ET 107.2 FONCTIONNANT SOUS AIR CÔTÉ CATHODE ET SOUS DIFFÉRENTS MÉLANGES HUMIDIFIÉ (3% _{VOL} H ₂ O) DE H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ /N ₂ CÔTÉ ANODE A 750°C	189

Liste des tableaux

TABLEAU 3-14 : COMPARAISON DES MESURES D'IMPEDANCES SOUS COURANT A 0,8 V POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS DIFFERENTS MELANGES HUMIDIFIE (3% _{VOL} H ₂ O) DE H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ /N ₂ COTE ANODE A 750°C	189
TABLEAU 3-15 : COMPARAISON DES MESURES D'IMPEDANCES A L'OCV ET A 0,8 V POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT A 850°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} (3% _{VOL} H ₂ O) ET DIFFERENTES TENEURS D'H ₂ S.....	190
TABLEAU 3-16 : COMPARAISON DES MESURES D'IMPEDANCES A L'OCV A 0,8 V POUR LA CELLULE 107.10 FONCTIONNANT A 850°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ A 15/15/10/60% _{VOL} (3% _{VOL} H ₂ O) ET DIFFERENTES TENEURS D'H ₂ S..	193
TABLEAU 3-17 : COMPARAISON DES MESURES D'IMPEDANCES A L'OCV ET A 0,8 V POUR LA CELLULE 119 FONCTIONNANT A 750°C SOUS AIR COTE CATHODE ET SOUS H ₂ /N ₂ A 40/60% _{VOL} (3% _{VOL} H ₂ O) ET DIFFERENTES TENEURS D'HCL.....	194
TABLEAU 4-1. CARACTERISTIQUES DE LA BAUXALINE [®] , SOURCE ALTEO [103]	220
TABLEAU 4-2. CARACTERISTIQUES MESUREES DE LA BAUXALINE [®]	221
TABLEAU 4-3. COMPOSITION DES SEPT TERRES DE TAIWAN – TZU-HSING KO ET AL. [107]	223
TABLEAU 4-4 : DEBITS DE GAZ ET DE H ₂ S FIXES.....	227
TABLEAU 4-5 : PLAN D'EXPERIENCES TEMPERATURES ET MASSES DE BAUXALINE [®]	228
TABLEAU 4-6 : TEMPS DE PERCEE ET CAPACITES DE TRAITEMENT OBTENUS POUR 3 G DE BAUXALINE [®] A 400 ET 600°C AVEC UN DEBIT DE GAZ DE 500 ML.MIN ⁻¹ CONSTITUE DE N ₂ ET D'H ₂ S A 200 PPMV.....	236
TABLEAU 4-7 : SYNTHESE DES RESULTATS ISSUS DE LA LITTERATURE	237
TABLEAU 4-8 : BILAN MATIERE ET CORRECTION DE LA CAPACITE DE TRAITEMENT EN TENANT COMPTE DU SOUFRE PRODUIT EN SORTIE POUR L'ESSAI A 600°C AVEC 3 G DE BAUXALINE [®] ET 208 PPMV D'H ₂ S EN ENTREE.....	240
TABLEAU 4-9 : TEMPS DE PERCEE ET CAPACITES DE TRAITEMENT OBTENUS A 400°C POUR 3, 5 ET 8 G DE BAUXALINE [®] AVEC UN DEBIT DE GAZ DE 500 ML.MIN ⁻¹ CONSTITUE DE N ₂ ET D'H ₂ S A 200 PPMV.....	242
TABLEAU 4-10 : DONNEES POUR LE DIMENSIONNEMENT DE LA COLONNE DE DESULFURATION	244
TABLEAU 4-11 : RESULTATS DE DIMENSIONNEMENT DE LA COLONNE SELON DIFFERENTS TEMPS DE SEJOUR	246

Introduction générale

Depuis la maîtrise du feu par les premiers hommes, la dépendance énergétique des civilisations humaines n'a pas cessé d'augmenter au fil des millénaires. L'énergie est devenue un besoin fondamental de la société dans laquelle nous vivons aujourd'hui au même titre que l'alimentation, la santé et l'argent.

L'énergie est partout mais elle se trouve rarement sous une forme directement exploitable. Il est nécessaire de la convertir pour mieux l'utiliser, la stocker et la transporter. Le charbon, le pétrole et le gaz naturel sont les principales sources d'énergie dites fossiles. Elles sont issues de la fossilisation des matières organiques vivantes et ont nécessité plusieurs millions d'années pour se former. Au cours du XX^e et du XXI^e, leur exploitation massive a permis un essor industriel à grande échelle de certaines régions du monde avec un développement sans précédent du transport routier et aérien.

Ces ressources fossiles sont limitées et s'épuisent très rapidement au rythme de la consommation actuelle. Les conséquences attendues pour les prochaines décennies sont une augmentation des coûts associée à des conflits géopolitiques et économiques. De plus, la consommation intense de ces énergies fossiles est à l'origine d'un déséquilibre important du cycle du carbone. Ce dernier, initialement stocké dans le sol, est rejeté en masse dans l'atmosphère principalement sous forme de CO₂. Cela provoque une augmentation de l'effet de serre induisant un réchauffement global de la planète. Selon le Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'Évolution du Climat (GIEC), l'augmentation des températures entraînera une montée du niveau des eaux et une multiplication des phénomènes météorologiques extrêmes. Outre des bouleversements majeurs dans les écosystèmes, l'apparition d'une « migration climatique » pourrait voir le jour dans le siècle à venir. Dans le cadre de la COP21 (fin 2015 à Paris), 195 pays se sont ainsi engagés à diminuer leur émissions de gaz à effet de serre (GES) en vue de limiter la hausse à moins de 2°C d'ici 2100. Les 28 états de l'Union européenne, responsables à eux seuls de près de 10% des émissions sur la planète, ont pris comme objectif de réduire de 40% leurs émissions de GES en 2030 par rapport à 1990.

L'énergie nucléaire apporte certes une solution aux émissions de GES mais amène avec elle toutes les problématiques de gestion des déchets radioactifs et les risques de contamination à grande échelle de l'environnement. Comme l'a montré l'accident de

Fukushima au Japon, les centrales nucléaires ne sont pas à l'abri des catastrophes naturelles voire d'attaques terroristes. Par ailleurs, il s'agit d'une production centralisée et peu flexible qui nécessite un transport de l'énergie, en l'occurrence électrique, sur de longues distances pour atteindre le consommateur final. Selon RTE¹ (Réseau de Transport Electrique) les pertes en ligne sont en moyenne de 11,5 TWh/an soit quasiment la production annuelle de la centrale de Fessenheim (12,2 TWh en 2014²).

Les solutions alternatives reposent sur un mix énergétique composé de sources renouvelables, tels que l'hydraulique, le solaire, l'éolien, la géothermie ou encore la biomasse. Cette dernière appartient aux énergies stables qui présentent une ressource garantie et prévisible. Il est ainsi possible de maintenir une production énergétique constante qui peut, dans le meilleur des cas, être ajustée au plus près des besoins des consommateurs. Cela n'est pas possible avec les énergies renouvelables dites intermittentes dont la puissance produite dépend directement des conditions climatiques. Pour répondre aux besoins des utilisateurs en temps utile, elles doivent alors passer par une étape de stockage. Le développement de la filière biomasse connaît depuis quelques années un engouement certain, et révèle des gisements à la fois importants et variés :

- bois et résidus de l'exploitation forestière (coupes, élagages, éclaircissements),
- coproduits de l'industrie du bois (menuiseries, scieries, emballages),
- résidus des activités agricoles et agro-alimentaires (pailles, coques, bagasses, tourteaux, déjections animales, issues de céréales, etc.),
- fraction organique des ordures ménagères,
- boues de station d'épuration.

Ces gisements sont pour la plupart coûteux pour leur producteur alors qu'ils peuvent devenir une ressource pour diminuer sa facture énergétique. Le principal moteur de la filière biomasse énergie repose avant tout sur les économies d'argent générées pour le producteur, auxquelles s'ajoute un bénéfice pour l'environnement.

Parmi ces biomasses, les produits à haute siccité se prêtent particulièrement bien à la valorisation thermochimique par gazéification. Le gaz généré peut directement être brûlé en chaudière pour fournir eau chaude ou vapeur, ou bien alimenter un moteur à combustion interne couplé à un alternateur pour la production simultanée d'électricité et de chaleur. Ce

¹ <http://www.rte-france.com/>

² <https://www.edf.fr>

procédé est adapté à la taille des gisements disponibles sur site. On parle ici d'installations de petites et moyennes puissances n'excédant pas $5 \text{ MW}_{\text{PCI-Entrant}}$ soit la consommation d'environ 1,2 T/h de bois à 15% d'humidité pour une puissance électrique de 1 à 1,3 MWe. Or, contrairement à la méthanisation qui bénéficie d'un véritable soutien des pouvoirs publics (tarifs de rachat électrique, tarifs d'injection de biométhane, appels à projets, etc.), les projets de gazéification peinent à se développer en France à cause d'une trop faible rentabilité économique ajoutée, souvent, à une mise en concurrence avec les procédés de combustion. Nos voisins européens, Allemagne et Italie en tête, ont quant à eux ouvert la voie à la gazéification grâce à un tarif de rachat de l'électricité unique quel que soit le procédé de valorisation de la biomasse. On compte ainsi aujourd'hui les installations de cogénération par gazéification de petite puissance par centaines dans ces deux pays.

En parallèle la filière hydrogène a permis l'émergence des technologies de pile à combustible. Elles permettent de convertir l'énergie chimique d'un combustible, idéalement de l'hydrogène, en électricité, avec un rendement bien supérieur au cycle de Rankine (chaudière couplée à une turbine à vapeur). Les piles à oxydes solides (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) présentent des rendements électriques allant jusqu'à 60%. Leur haute température de fonctionnement (700 à 850°C) permet une production de chaleur efficace pour des applications de cogénération, de chaleur industrielle (vapeur, huile chaude, etc.) et de cycles combinés (turbine à vapeur). La SOFC a été identifiée comme la meilleure candidate pour valoriser un gaz issu de la biomasse. En effet, contrairement à la PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell), elle est en mesure d'accepter comme combustible des gaz carbonés tels que le CO, le CH₄ ou autres hydrocarbures.

Ainsi, l'association gazéification/SOFC apparaît comme une solution prometteuse qui apporterait une réponse pertinente aux problématiques énergétiques actuelles. Le rendement électrique global d'une unité de cogénération par gazéification pourrait doubler en passant de 20 à 25% pour les unités classiques d'aujourd'hui à plus de 40% avec une unité gazéification/SOFC. Ce gain d'efficacité abaisserait le coût de production d'électricité et améliorerait la rentabilité économique des projets de cogénération par gazéification de petite puissance.

Cependant cette association demande de lever un certain nombre de contraintes liées principalement à la qualité du gaz (goudrons, sulfures) qui peut nécessiter la mise en place d'un système de traitement à haute température. Le succès de ces applications passera par

l'adéquation entre un réacteur de gazéification produisant un gaz de qualité et une pile SOFC robuste mais efficace utilisant des matériaux adaptés.

Dans cette optique, le projet « ValorPac », dans lequel s'inscrivent ces travaux de thèse, vise à intégrer une pile SOFC dans une chaîne de valorisation de biomasse. Il a pour objectif de démontrer la possibilité de produire de l'électricité avec cette solution de façon propre (en réduisant les émissions de GES tout en valorisant des résidus) et ce avec un meilleur rendement que les techniques actuelles. Il s'agit d'un projet de démonstration préindustrielle soutenu par l'ADEME dans le cadre du programme TITEC³ regroupant quatre partenaires (l'Institut de Matériaux Jean Rouxel, la société S3D, la société Fiaxell et la société SAS Syngas). Il a été lancé officiellement le 26 octobre 2012 et s'est achevé en janvier 2016.

Axé sur les généralités, le premier chapitre de ce manuscrit décrit la biomasse et présente le fonctionnement de la gazéification et de la pile SOFC. Il débouche sur l'identification des intérêts et des problématiques liés à l'association gazéification/SOFC.

Le deuxième chapitre porte sur les travaux menés sur l'unité pilote de gazéification. Après une description de l'installation, les essais sont présentés. Ils ont été réalisés dans le cadre de la mise au point du procédé. Les informations contenues dans ce chapitre ont un caractère confidentiel et ne peuvent être divulguées sans autorisation préalable.

Le troisième chapitre concerne l'étude expérimentale menée sur des cellules SOFC Ni/YSZ. L'objectif est la compréhension de leur fonctionnement lorsqu'elles sont alimentées avec des gaz similaires à ceux issus du réacteur de gazéification (H_2 , CO, CO_2 , CH_4). L'influence de H_2S et de HCl ont fait aussi l'objet d'une étude spécifique.

Le dernier chapitre présente une solution de traitement de H_2S à haute température utilisant un coproduit industriel issu de la production d'alumine. Il s'agit d'un matériau riche en oxyde de fer (50%) qui offre des performances prometteuses basées sur des mécanismes de transferts-réactions.

Cette thèse, sous contrat Cifre avec la société S3D, s'est déroulée au sein des laboratoires de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel et de l'Ecole des Mines de Nantes pour les travaux portant sur la pile SOFC et sur le traitement de H_2S . L'assemblage de l'unité pilote de gazéification et les essais de mise au point ont eu lieu sur le site industriel de la société de chaudronnerie Servi-Loire à Ancenis.

³ TITEC : Transfert Industriel et Tests en Conditions Réelles

Chapitre 1

Généralités : De la biomasse à la pile SOFC

Ce chapitre a pour but d'introduire la biomasse comme source d'énergie renouvelable pour la production d'électricité à travers une nouvelle voie de valorisation :

- l'association de la gazéification et d'une pile à combustible haute température (SOFC).

La première partie définit la biomasse, les ressources et ses différentes voies de valorisation énergétique selon sa nature. Nous verrons qu'il existe trois grandes catégories et notamment la voie thermochimique à laquelle appartiennent les procédés de gazéification.

La description de ces derniers fera l'objet de la seconde partie. On s'attachera à y décrire les principes, les différentes technologies et les applications.

La troisième partie portera sur la pile à combustible haute température de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Après une revue des différentes piles existantes, le fonctionnement, les outils d'évaluation des performances de la SOFC ainsi que les matériaux employés seront introduits.

Enfin la dernière partie abordera l'association de la gazéification avec la pile SOFC. L'accent sera mis sur les intérêts en jeu et les contraintes associées sur la qualité du gaz. Nous verrons quels sont les seuils de tolérance de la pile SOFC et quelles sont les techniques d'épurations permettant de les atteindre. Une analyse des projets existants permettra de positionner ces travaux dans le contexte de recherches et développement actuel et futur.

1.1 La biomasse

1.1.1 Définition

L'article 19 de la loi n°2009-967 de programmation relative à la mise en œuvre du Grenelle de l'environnement, du 3 août 2009, définit la biomasse comme :

« La fraction biodégradable des produits, déchets et résidus provenant de l'agriculture, y compris les substances végétales et animales, issues de la terre et de la mer, de la sylviculture et des industries connexes ainsi que la fraction biodégradable des déchets industriels et ménagers. »

La biomasse peut aussi être résumée à toute matière issue du monde vivant, qu'il soit végétal ou animal, à partir de laquelle il est possible de produire de l'énergie. Cette énergie est dite renouvelable dans le sens où la vitesse de renouvellement naturel de la biomasse est suffisamment rapide à l'échelle d'une vie humaine pour être considéré comme inépuisable.

1.1.2 Ressources

Les ressources en biomasse sont multiples. Elles peuvent être divisées en deux catégories :

- **la biomasse primaire** ou brute produite directement par les végétaux et les animaux. On y trouve des produits issus de l'agriculture (pailles, coques, déjections animales, etc.), de la sylviculture (plaquettes forestières), de l'entretien des espaces verts ou encore des matières aquatiques telles que les algues,
- **la biomasse secondaire** issue de l'activité humaine et considérée comme des coproduits ou sous-produits de production. Il s'agit notamment de résidus de l'industrie agroalimentaire (déchets de céréales, de viande, etc.), de l'industrie du bois (connexes de scieries, bois d'emballages) ou la fraction organique des ordures ménagères.

Dans son plan d'actions national de 2010, la France s'est fixée un objectif à l'horizon 2020 de 23% d'EnR. Cela représente une production annuelle supplémentaire de 20 millions de tonnes équivalent pétrole (Mtep) par rapport à 2006.

Cet objectif 2020 est appliqué différemment selon les secteurs :

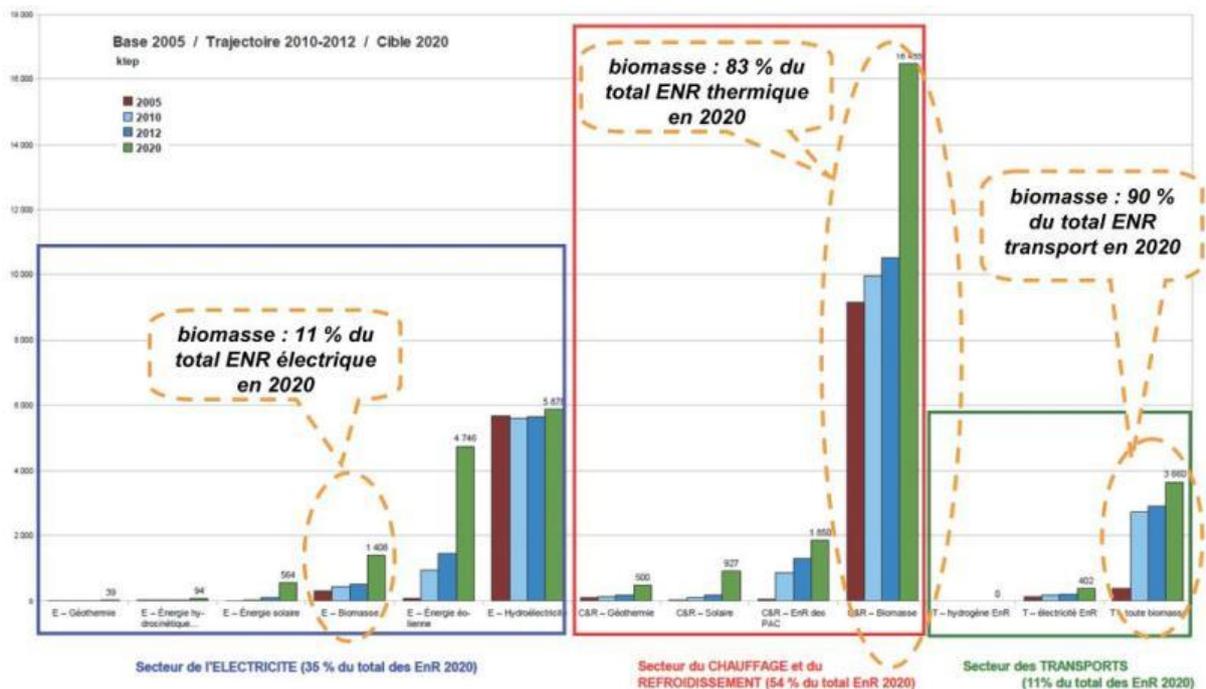


Figure 1-1 : Objectifs ENR 2020 en fonction des secteurs et des types d'énergie [1]

Ce plan a identifié la biomasse comme la principale source d'ENR, notamment dans les secteurs du transport (biocarburants de première et deuxième génération) et du chauffage (bois-énergie, résidus de culture, effluents d'élevage, déchets industriels et urbains...).

Dans ce cadre, le ministère en charge de l'agriculture a confié à FranceAgriMer, fin 2009, la mise en place d'un Observatoire national des ressources en biomasse (ONRB). L'objectif principal de cette étude est le recensement et l'estimation de ces ressources. Les résultats présentés dans le rapport d'octobre 2012 [1] mettent en évidence trois principales sources de "biomasse-énergie". Elles représentent près de 16 Mtep, soit 80% des 20 Mtep visés à l'horizon 2020. Il s'agit des :

- résidus de cultures annuelles (pailles de céréales, pailles d'oléagineux, cannes de maïs),
- forêts (bois de l'industrie, bois énergie et menus bois),
- effluents d'élevage (fumier et lisier).

La figure 1-2 présentée en conclusion du rapport d'octobre 2012 souligne l'importance de la filière bois énergie. Elle représente plus de la moitié du potentiel énergétique disponible des types de ressources quantifiées dans cette première phase d'étude.

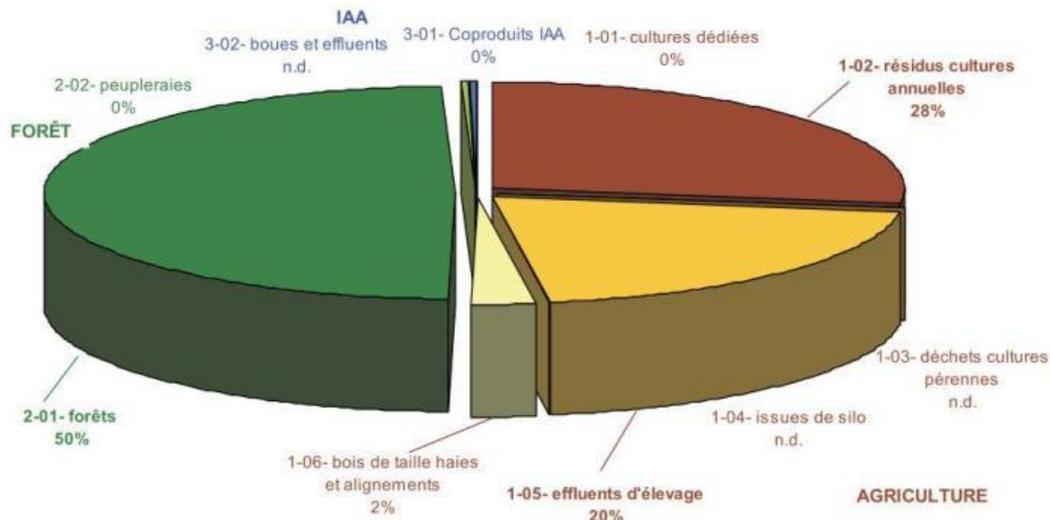


Figure 1-2 : Répartition des ressources en biomasse valorisable en énergie [1]

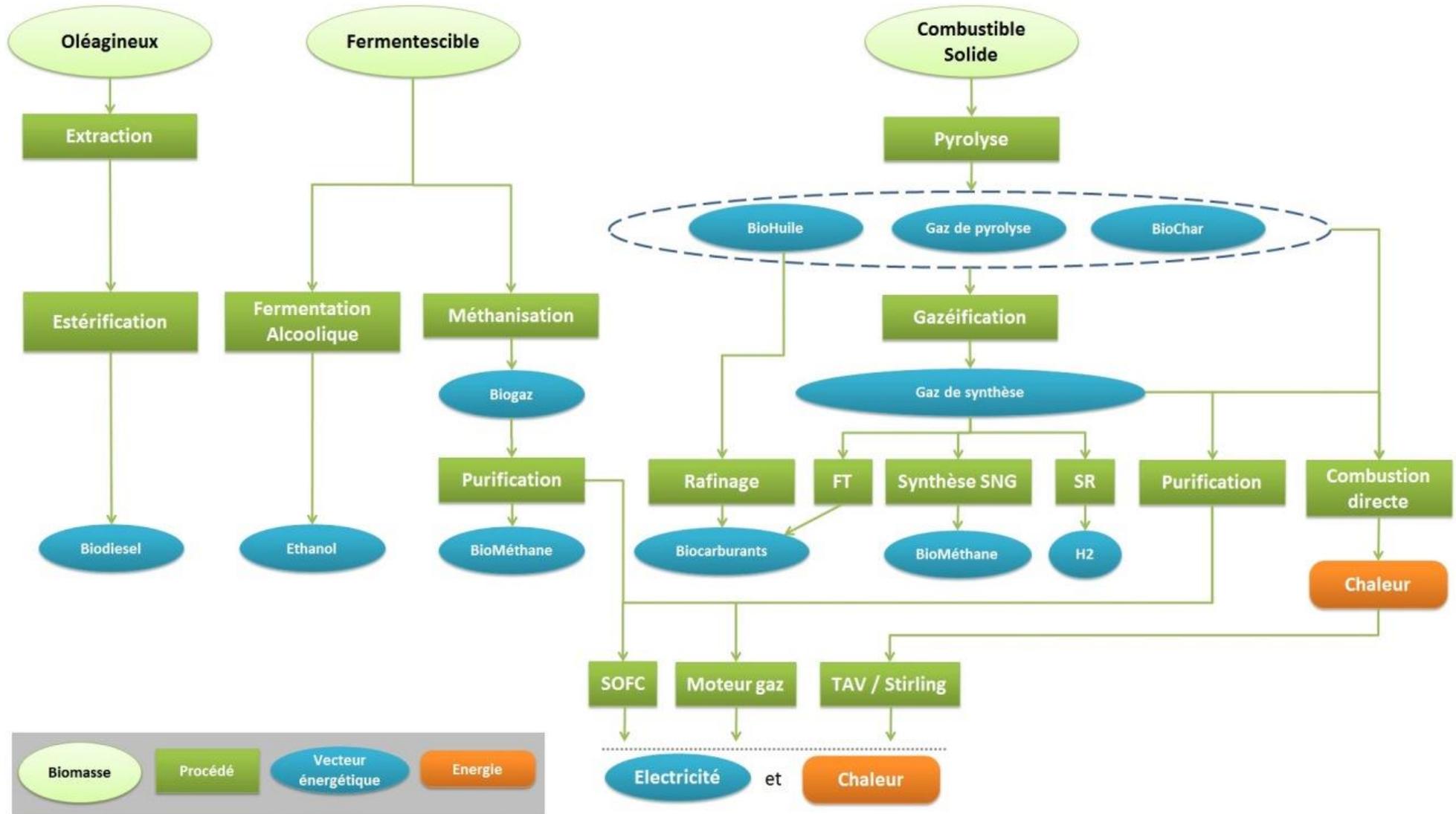
1.1.3 Les voies de valorisation énergétique

Il existe une multitude de possibilités de valorisation énergétique de la biomasse qui dépendent essentiellement de la nature de la biomasse et du besoin final. Un seul procédé ou une succession de plusieurs procédés peuvent être employés pour convertir la biomasse soit en vecteur énergétique (biocarburant gazeux ou liquide ou électricité) soit en énergie thermique (chaleur). On distingue ainsi trois grandes voies de valorisation en fonction de la nature de la biomasse :

- **la voie oléagineuse** : Destinée aux produits « gras » de type huile végétale et graisse animale,
- **la voie biologique** : Destinée à la biomasse fermentescible,
- **la voie thermochimique** : Destinée à la biomasse combustible solide.

A noter que les produits gras peuvent aussi être valorisés à travers la filière biologique (méthanisation) ou thermochimique (combustion).

La figure 1-3 synthétise les principaux procédés de valorisation énergétique de la biomasse.



FT : Fisher Tropsch - SNG : Synthetic Natural Gas - SR : Steam reforming - SOFC : Solid Oxide Fuel Cell - TAV : Turbine à vapeur.

Figure 1-3 : Diagramme des différentes voies de valorisation énergétique de la biomasse

1.1.3.1 La voie oléagineuse

Cette voie regroupe les procédés de chimie organique qui convertissent un produit gras, d'origine végétale ou animale, en un biocarburant de type diesel. On y trouve principalement les procédés d'estérification ou de transestérification. L'estérification consiste à mélanger un acide gras avec un alcool, généralement du méthanol ou de l'éthanol, de façon à créer un ester. La transestérification mélange un ester déjà formé avec un alcool pour former un nouvel ester et un nouvel alcool. Par exemple, une huile ou une graisse est un triester de glycerol.

Pour extraire les acides gras de la biomasse brute et séparer ensuite les différents produits (ester, alcool, acide gras) on utilise des procédés de cuisson, de pressage, de décantation ou encore de distillation.

1.1.3.2 La voie biologique

1.1.3.2.a La fermentation alcoolique

La fermentation alcoolique est un processus biochimique par lequel des sucres sont transformés en alcool, notamment en éthanol, dans un milieu liquide anaérobie. L'éthanol est principalement produit au Brésil à partir de canne à sucre. En France il est produit à partir de betteraves et de céréales. Les différentes étapes de la production d'éthanol sont données sur la figure suivante :

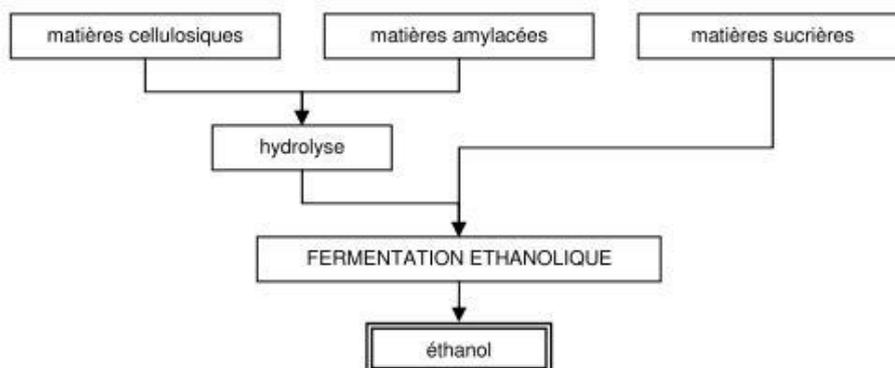


Figure 1-4 : Filière de production d'éthanol [2]

Destiné aux moteurs à allumage commandé, l'éthanol peut être utilisé en mélange avec de l'essence dans une proportion allant jusqu'à 5% en volume sans modification des moteurs (carburant E05). Il existe également l'E85, vendu en station-service, qui contient 85% d'éthanol. Celui-ci nécessite une adaptation spécifique des moteurs du fait du pouvoir calorifique inférieur (PCI) plus élevé de l'éthanol.

1.1.3.2.b La méthanisation

La méthanisation est une digestion anaérobie qui transforme la matière organique en compost et en biogaz à l'aide d'un écosystème microbien complexe. Le biogaz produit est un gaz combustible composé principalement de méthane (55 à 65%), de dioxyde de carbone (35 à 45%) et de traces d'impuretés ($H_2S < 1\%$ essentiellement). Il peut être valorisé en moteur à gaz pour la production simultanée d'électricité et de chaleur (cogénération). Il peut aussi être épuré en biométhane pour être injecté sur le réseau gazier ou pour une utilisation en bio-GNV.

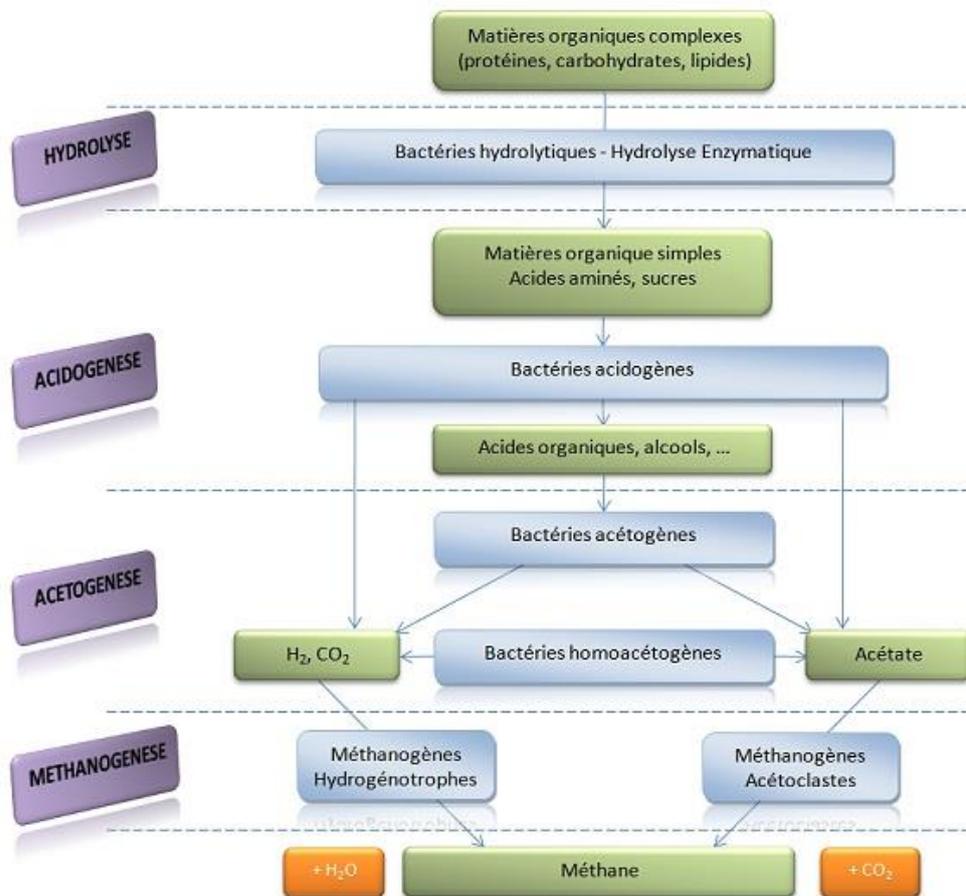


Figure 1-5 : Etapes de la méthanisation [3]

En fonction de la plage de température utilisée. Les procédés sont dits :

- Psychrophile (de 15 à 25°C)
- Mésophile (de 35 à 45°C)
- Thermophile (de 50 à 65°C)

1.1.3.3 La voie thermochimique

La valorisation de la biomasse par voie thermochimique comprend trois procédés principaux.

- **La pyrolyse** : conversion de la biomasse en gaz de pyrolyse, "biohuile" et "biochar" en proportions diverses pour une valorisation matière, chimique ou énergétique.
- **La combustion** : production de chaleur exclusivement qui peut ensuite être utilisée directement (chauffage domestique, chaleur industrielle) ou convertie en électricité (cogénération par turbine vapeur ou cycle ORC).
- **La gazéification** : conversion de la biomasse en gaz de synthèse, constitué principalement de CO et d'H₂, valorisable à travers différents procédés selon sa qualité et le besoin final (électricité, chaleur ou vecteur énergétique).

1.1.3.3.a La pyrolyse

La pyrolyse est un procédé à part entière mais il s'agit aussi d'une étape intrinsèque aux processus de combustion et de gazéification. C'est pourquoi il a été choisi, à travers la figure 1-3, de présenter la pyrolyse comme un passage obligé avant toute valorisation de la biomasse combustible solide, que ce soit en chaleur, en électricité, ou en biocarburant.

La pyrolyse est généralement réalisée entre 300 et 700°C et en absence d'oxygène. Sous l'effet de la chaleur, la biomasse se transforme en une partie solide appelée biochar ou charbon et en une partie gazeuse (gaz de pyrolyse). En refroidissant, une partie de ces gaz se condensent et forment un liquide plus ou moins visqueux appelé « biohuile ».

La pyrolyse seule est souvent employée pour la production de biochar utilisé pour des applications d'amendement organique, de filtration (charbon activé) ou tout simplement de combustible. La biohuile peut, pour les installations de grande échelle, être raffinée et produire un biocarburant ou valorisée dans l'industrie de la chimie. Les gaz sont généralement brûlés pour la production de chaleur voire d'électricité.

1.1.3.3.b La combustion

Comme pour toute combustion de solides, l'étape primaire de la combustion de la biomasse est la pyrolyse. Celle-ci produit, à partir de 300°C, les gaz inflammables et le charbon. Les réactions de combustion ont ensuite lieu soit en phase gazeuse, avec production d'une flamme, soit en surface du charbon de bois (incandescence).

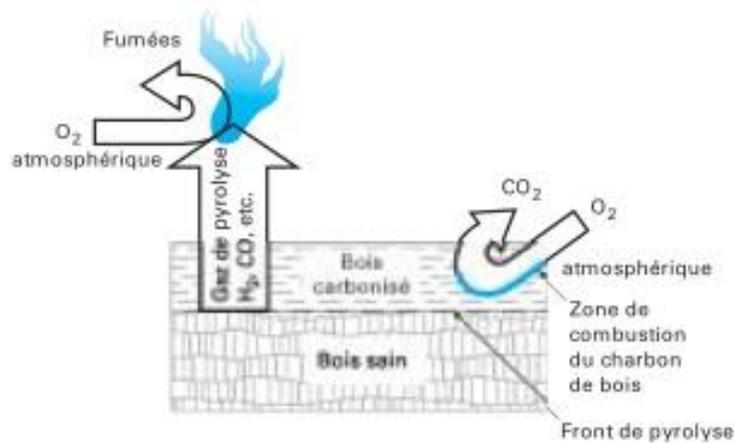


Figure 1-6 : Principe simplifié de la combustion du bois [4]

Les procédés de combustion sont les plus anciens et les plus développés aujourd'hui notamment au sein de la filière bois énergie. La combustion consiste à brûler la biomasse conditionnée en plaquettes, en granulés ou en bûches dans un foyer adapté. La chaleur produite peut être valorisée en chauffage domestique et collectif. Pour les installations de forte puissance (supérieure à 1 MWe), elle peut être convertie en électricité à travers un cycle vapeur ou ORC (Organic Rankine Cycle).

Les rendements des matériels de chauffage domestique sont très hétérogènes. Les cheminées à foyer ouvert affichent des valeurs faibles, de l'ordre de 10 à 15% thermique, quand les chaudières à granulés atteignent jusqu'à 90%.

Pour les installations industrielles de cogénération, les rendements énergétiques globaux peuvent atteindre 80-95% dont 20 à 30% pour l'électricité.

1.1.3.3.c *La gazéification*

Comme évoqué précédemment, la pyrolyse est la première étape de la gazéification, elle est ensuite suivie de réactions d'oxydation et de réduction. Ces deux étapes peuvent avoir lieu dans un même réacteur ou dans des enceintes séparées. On parle alors pour ce dernier cas de gazéification étagée ou de pyro-gazéification.

Les produits de pyrolyse (gaz de pyrolyse et biochar) sont convertis en un gaz combustible riche en CO et H₂, appelé gaz de synthèse. Cette conversion est réalisée par des réactions thermochimiques d'oxydation/réduction en présence d'un agent de gazéification (air, O₂, vapeur d'eau).

Le gaz de synthèse produit par la gazéification à l'air contient généralement entre 20 et 25% de CO, 12 à 18% d'H₂, 10 à 12% de CO₂, 2 à 3% de CH₄, et 45 à 55% de N₂. Son pouvoir calorifique inférieur (PCI) est compris entre 4 et 6 MJ.Nm⁻³. Il s'agit d'un gaz dit « pauvre » lorsqu'il est comparé au gaz naturel (PCI ~ 36 MJ.Nm⁻³). Il peut cependant être parfaitement valorisé en moteur à gaz pour la production d'électricité et de chaleur.

1.1.3.4 Rendements électriques

Le tableau 1-1 présente une comparaison des principaux procédés ayant pour but premier la production d'électricité à partir de biomasse combustible solide. Il a été choisi de ne pas inclure les autres procédés de la voie biologique et oléagineuse. En effet, les biomasses de départ ne sont pas de même nature et donc difficilement comparables.

Tableau 1-1 : Rendement électriques des principaux procédés thermochimiques

Procédé	Rendement électrique global	Gamme de puissance
Combustion + ORC ^a	10 à 20%	5 kWe à 3 MWe
Combustion + TAV ^b	20 à 30%	> 1 MWe
Gazéification + MAG ^c	20 à 25%	5 kWe à 5 MWe
Gazéification + SOFC ^d	40 à 45%	5 kWe à 10 MWe

^a Organic Rankine Cycle ; ^b Turbine à Vapeur ; ^c MAG Moteur à gaz ; ^d Solid Oxide Fuel Cell

D'un point de vue maturité technologique les trois premiers procédés peuvent être considérés sur un pied d'égalité. Les procédés de combustion associés à une turbine à vapeur (TAV) ont cependant plus de références commerciales comparés à ceux associés à un ORC (Organic Rankine Cycle). Les procédés de gazéification associés au moteur à gaz (MAG) se trouvent entre les deux. En revanche les procédés de gazéification associés à une pile SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) sont aujourd'hui en cours de développement.

Ce tableau met en évidence une certaine concurrence entre les solutions combustion+ORC et gazéification+MAG au regard de leur gamme de puissance. On constate alors un avantage pour la gazéification sur le rendement électrique global pour les petites et moyennes puissances. Les procédés de combustion + TAV, dédiés aux fortes puissances, permettent d'obtenir des rendements électriques globaux tout à fait intéressants.

Dans les années à venir, les procédés de gazéification associés à une pile SOFC devront permettre une véritable amélioration du rendement électrique global. Il est estimé entre 40 et 45%, soit le double des procédés employés actuellement. En effet, les piles SOFC possèdent des rendements électriques propres de 50% voire 60% pour les meilleures [5]. Aussi, elles ne sont pas limitées par le rendement de Carnot, contrairement aux turbines à vapeur et moteurs à gaz. De plus, ces derniers atteignent aujourd'hui leurs limites technologiques de rentabilité.

1.2 La gazéification

En Europe, la gazéification a vu le jour au cours du 19^{ème} siècle, avec la production de "gaz de ville" utilisé pour l'éclairage urbain à partir de charbon minéral. Il faudra attendre les années 1920 pour voir apparaître le premier gazogène au bois développé par le français Georges Imbert. Ce dernier a inspiré bon nombre de constructeurs de véhicules à gazogène au cours de la seconde guerre mondiale pour pallier la pénurie de pétrole. L'intérêt pour cette technologie s'est vite arrêté à l'issue de la seconde guerre mondiale au profit d'un pétrole abondant et bon marché.

La gazéification, notamment de la biomasse, a regagné de l'intérêt depuis la fin du 20^{ème} et le début du 21^{ème} siècle avec la prise de conscience des problèmes énergétiques et du changement climatique.

1.2.1 Principes

La gazéification est un procédé thermochimique qui converti un combustible solide (charbon, bois, paille, etc.) en un combustible gazeux et ce via l'injection en quantité réduite et contrôlée d'un agent oxydant (O₂, air, CO₂, vapeur d'eau...). Elle se distingue donc de la pyrolyse seule, opération thermique s'effectuant en l'absence d'agent oxydant, et de la combustion, qui s'effectue en présence abondante d'agent oxydant. La figure 1-7 schématise les différentes étapes du processus de gazéification.

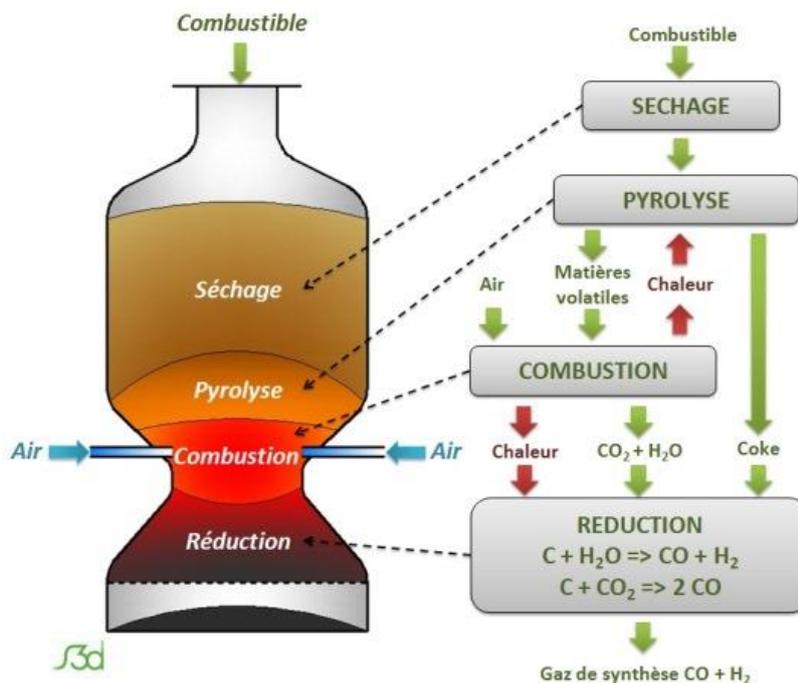


Figure 1-7 : Mécanismes du procédé de gazéification

On distingue quatre grandes étapes :

- **une phase de séchage** intégrée ou non au réacteur de gazéification,
- **une phase de pyrolyse** qui produit, sous l'effet de la chaleur et en absence d'agent oxydant, des matières volatiles (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$ et hydrocarbures gazeux appelés « goudrons ») et du charbon essentiellement constitué de carbone fixe,
- **une phase de combustion**, parfois appelée oxydation partielle, qui par injection d'un agent oxydant (air, O_2 , $\text{H}_2\text{O}_{\text{vap}}$) oxyde les matières volatiles produites lors de la phase de pyrolyse de façon, d'une part, à fournir la chaleur nécessaire à l'ensemble du procédé et, d'autre part, à détruire la fraction de goudrons par craquage thermique,
- **une phase de gazéification** proprement dite, appelée également réduction, étroitement liée à la phase de combustion qui par des réactions thermochimiques complexes convertit le carbone fixe (charbon) en un gaz combustible riche en CO et H_2 appelé « gaz de synthèse » ou « syngas » en anglais.

Ces quatre étapes sont toujours présentes mais leur déroulement et leur configuration spatiale et temporelle peuvent différer selon le mode d'introduction de la biomasse, l'agent gazéifiant et le type de gazogène. Elles peuvent avoir lieu dans un même réacteur ou dans des enceintes séparées dans le cas de la gazéification étagée.

Les parties qui suivent concernent la description des différentes étapes de la gazéification. Il s'agit d'une synthèse des travaux de thèse de Floriane Mermoud [6], de Luc Gerun [7], de Jean Philippe Tagutchou [8] et de Pierre Lamarche [2]. Ces personnes ont toutes travaillé sur la compréhension des mécanismes de gazéification du bois en lit fixe. Ce type de réacteur sera décrit dans la partie 1.2.2.

1.2.1.1 Le séchage

Cette étape consiste à réduire l'humidité contenue dans le combustible sans décomposition chimique du bois. Suivant la technologie de gazéification et la teneur en humidité de la biomasse, un séchage préalable peut être nécessaire. Ce phénomène, très endothermique, se produit à une température proche des 100°C .



1.2.1.2 La pyrolyse

La pyrolyse est, par définition, la décomposition de la matière organique sous l'effet de la chaleur en absence d'oxygène. Elle est encore appelée carbonisation, lorsque l'objectif est la production du charbon de bois.

Sous l'effet du chauffage, entre 300 et 700°C, des matières volatiles se forment à l'intérieur de la particule à partir de l'hydrogène, de l'oxygène et du carbone présents dans le combustible solide, puis sont évacuées. La biomasse se transforme alors, d'une part, en une partie solide appelée le « coke » (charbon) et, d'autre part, en une partie gazeuse (gaz de pyrolyse). La fraction volatile est constituée de gaz incondensables (CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀) et de gaz condensables (eau, goudrons légers et lourds). La fraction solide est essentiellement constituée de carbone fixe et d'éventuels minéraux et métaux selon le combustible employé.

La figure 1-8 présente les principales étapes de la pyrolyse traditionnelle du bois jusqu'à 400-500°C appelée également carbonisation.

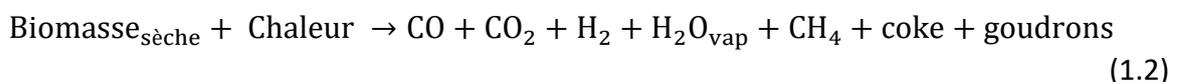
Jusqu'à 120°C environ, la réaction principale est le séchage du bois entraînant l'évaporation de l'eau. De 120°C à 250°C, le bois commence à se décomposer lentement jusqu'à perdre environ 10% de sa masse sec. Cette perte de masse est essentiellement due à la dégradation des hémicelluloses puis de la cellulose. Les produits formés sont l'acide acétique, le méthanol, l'acide formique, etc.

A partir de 250°C, le dégagement de gaz devient important et on voit apparaître:

- les gaz combustible H₂, CO et CH₄,
- les produits condensables aromatiques, comme les phénols et les crésols, attribués à la dégradation de la lignine.

Vers 320°C, la quantité de gaz produit a un débit suffisant pour atteindre la limite d'inflammabilité dans l'air. En parallèle se forme le charbon de bois (coke) dont l'origine est principalement la lignine.

En résumé,



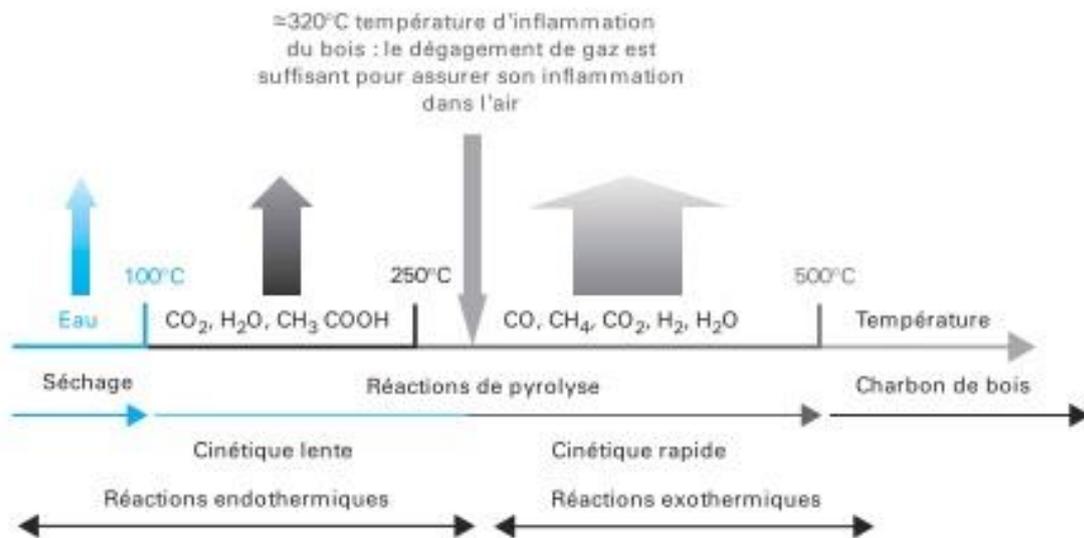


Figure 1-8 : Principes de la pyrolyse du bois [4]

1.2.1.2.a Température et vitesse de chauffe

On distingue trois types de pyrolyse différents en fonction de leur gamme de températures et de leur vitesse de chauffe. Le tableau 1-2 donne les caractéristiques de chaque type.

Tableau 1-2 : Différents types de pyrolyse

Type	Niveaux de température	Vitesse de chauffe	Produits majoritaires
Pyrolyse lente	400-600°C	1-10°C/min	Coke (30-40%) Volatiles (60-70%)
Pyrolyse rapide	600-800°C	10-50°C/min	Volatiles (75-80%) Coke (20-25%)
Pyrolyse flash	600-900°C	>50°C/min	Volatiles (80-90%) Coke (10-20%)

- Influence de la vitesse de chauffe sur les matières volatiles dégagées

Une vitesse de chauffe élevée entraîne une formation rapide des matières volatiles, donc une augmentation de pression au sein de la particule. Cela amène à une expulsion brutale des gaz produits. Ainsi, la quantité de matières volatiles dégagées augmente avec la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse. Par ailleurs, les matières volatiles dégagées pour des vitesses de chauffe élevées sont majoritairement des composés lourds, avec un rapport C/H important.

Au contraire, une faible vitesse de chauffe laisse un temps de séjour plus important aux matières volatiles dans la particule. Elles ont ainsi la possibilité de se repolymériser au contact même du coke. Ces réactions secondaires génèrent des composés plus légers, avec un rapport C/H moins important. Une augmentation de la pression au cours de la pyrolyse a les mêmes conséquences. En effet, la pression extérieure empêche l'expulsion brutale des matières volatiles formées. Cela augmente leur temps de séjour au sein de la particule de la même manière qu'une diminution de la vitesse de chauffe.

- Influence de la vitesse de chauffe sur le coke formé

L'augmentation de la vitesse de chauffe pendant la pyrolyse entraîne une diminution du rendement en coke (de l'ordre de 30% en pyrolyse lente et de 20% en pyrolyse rapide). En effet, une fraction massique importante du bois est transformée en matières volatiles.

D'autre part, le coke obtenu est plus poreux lorsque la pyrolyse a eu lieu à une vitesse de chauffe élevée. L'expulsion brutale des matières volatiles crée de grandes cavités à l'intérieur de la structure poreuse.

1.2.1.2.b *Les différents modes de transfert de chaleur*

Pour apporter la chaleur nécessaire à la pyrolyse on distingue trois techniques de transfert.

- Chauffage interne par pyrolyse oxydante

Dans la majorité des procédés traditionnels, l'énergie nécessaire aux réactions de pyrolyse est fournie en brûlant une partie de la charge de biomasse fraîche. Le chauffage du lit se fait par convection des produits de combustion, on parle alors de pyrolyse oxydante. L'inconvénient réside dans les faibles rendements liés à la combustion (consommation) d'une partie de la biomasse.

- Chauffage externe

Dans ces procédés, l'apport de chaleur est fourni via la paroi du réacteur par une source extérieure, comme par exemple la chaleur du gaz de synthèse (recirculation extérieure). La difficulté ici est d'assurer des échanges thermiques corrects et suffisants entre l'extérieur et le cœur de la matière à pyrolyser. Cette technique limite alors les solutions en termes de capacité.

- Chauffage interne par média caloporteur

Ce mode de chauffage consiste à introduire en même temps que la biomasse un média caloporteur, (billes d'acier, sable, etc.) chauffé préalablement à une température contrôlée. Ce média caloporteur transfère ensuite sa chaleur à l'intérieur du réacteur au cœur de la biomasse. Ce mode de chauffage est un bon compromis car il permet de réaliser un chauffage interne sans consommer de biomasse fraîche.

1.2.1.2.c *Les goudrons de pyrolyse*

La production de goudrons lors de l'étape de la pyrolyse de la biomasse est inévitable et leur condensation incontrôlée dans les installations doit être évitée. La production de goudrons primaires commence quasiment simultanément avec la pyrolyse, dès les premiers dégagements gazeux (hors vapeur d'eau). Elle finit légèrement avant la fin complète de la pyrolyse. Aussi une température modérée (< 600°C) n'extrait pas la totalité des goudrons. Ainsi, si le coke formé est par la suite chauffé à une température supérieure, il y aura à nouveau production de goudrons.

Les goudrons sont un mélange complexe de composés organiques. Le terme « goudrons » regroupe plus d'une centaine de molécules. Il est souvent admis qu'il s'agit de toutes les molécules organiques dont la masse molaire est supérieure à celle du benzène (C₆H₆) soit 78 g.mol⁻¹. La composition des goudrons dépend de la biomasse initiale et des conditions de pyrolyse. Certains goudrons peuvent condenser dès 450°C [7]. Les goudrons peuvent être transformés en gaz incondensables par craquage thermique ou catalytique.

1.2.1.3 L'oxydation des matières volatiles

La zone d'oxydation est le véritable cœur d'un gazogène à lit fixe. Elle est tout d'abord le siège de nombreuses réactions chimiques, notamment celles de combustion qui fournissent :

- l'énergie nécessaire aux trois autres phases,
- des agents gazéifiant (CO₂ et H₂O_{vap}), qui réagissent avec le coke lors de la phase de réduction pour former le gaz de synthèse.

Dans la plupart des gazogènes à lit fixe, une partie du coke présent dans la zone est oxydé avec les gaz de pyrolyse.

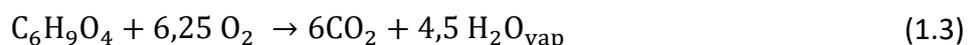
Le choix de l'oxydant est fondamental pour la conception du gazogène et dépend de l'utilisation finale du gaz. C'est essentiellement lui qui fixe le pouvoir calorifique du gaz final à la sortie du gazogène.

Tableau 1-3 : Principaux agents oxydants

Oxydant	PCI _{syngas}	Commentaires
Air	≅ 4 à 6 MJ.Nm ⁻³	Procédé autothermique
Vapeur d'eau	≅ 12 à 18 MJ.Nm ⁻³	Procédé globalement endothermique
O ₂ pur	12 à 18 MJ.Nm ⁻³	Procédé autothermique mais coût de production de l'oxygène prohibitif pour une utilisation commerciale

De par sa simplicité d'utilisation, l'air est de très loin le plus employé en pratique, notamment dans le cas des gazogènes à lit fixe. La vapeur d'eau est parfois employée comme additif pour améliorer le PCI du syngas. Elle est peu utilisée comme unique oxydant dans les installations de faible puissance.

Dans le cas de l'utilisation de l'air, l'oxydation ou combustion partielle fournit la chaleur nécessaire aux trois autres phases. Le ratio air/combustible est un paramètre crucial dans l'optimisation du gazogène. Pour la gazéification du bois, il est compris généralement entre 1,2 et 2 Nm³_{air}.kg_{bois-sec}⁻¹. En combustion complète (stœchiométrique), si l'on considère un bois sec de formulation C₆H₉O₄, le rapport air/combustible, tiré de l'équation de combustion suivante:

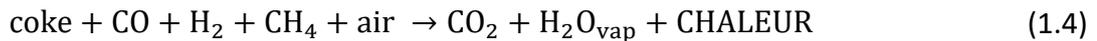


est de 6,25 molO₂.mol_{bois-sec}⁻¹ soit un rapport stœchiométrique de 4,6 Nm³_{air}.kg_{bois-sec}⁻¹.

Ainsi, en gazéification le facteur d'air⁴ est compris entre 0,25 et 0,40. Comme l'explique L. Gerun [7], le facteur d'air doit être le plus bas possible afin de diminuer la dilution due à l'azote et donc augmenter le PCI du gaz produit. Il doit toutefois être suffisant pour fournir l'énergie nécessaire à l'établissement de hautes températures supérieures à 1000°C. Ces dernières sont nécessaires pour un craquage efficace des goudrons. L'optimisation de la zone d'oxydation est ainsi primordiale dans la mesure où une forte proportion des goudrons produits lors de la pyrolyse, de l'ordre de 99%, y est craquée.

⁴ Le facteur d'air est le rapport entre le débit d'air injecté et le débit d'air théorique nécessaire à une combustion stœchiométrique.

En résumé :



1.2.1.4 La réduction

Dans la zone de réduction, le coke de pyrolyse est converti en gaz (« gazéification du charbon ») grâce à plusieurs réactions chimiques en compétition.

Dans le cas idéal, la totalité des gaz de pyrolyse est convertie en dioxyde de carbone et en vapeur d'eau lors de l'oxydation partielle. Si l'oxygène est absent, alors seulement deux réactions hétérogènes endothermiques peuvent être considérées :

- Gazéification à la vapeur d'eau ou réaction de vapogazéification



- Gazéification au dioxyde de carbone ou réaction de Boudouard



Ces deux réactions sont prépondérantes pour la production du gaz de synthèse et méritent une attention particulière. Par ailleurs, selon F. Mermoud [6], la réaction de gazéification du charbon de bois au dioxyde de carbone a une cinétique 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau.

Cela a été vérifié par J.P. Tagutchou [8] qui a travaillé sur le même réacteur que F. Mermoud mais en s'intéressant cette fois-ci à la vitesse de gazéification. Le tableau 1-4 montre quelques résultats obtenus à 900°C avec des particules de charbon de 5 à 10 mm.

Tableau 1-4 : Vitesse de gazéification du coke à 900°C pour un échantillon d'environ 600 gr

Atmosphère réactive	Tps de conversion à 95%	Vitesse de conversion du coke
20% H ₂ O + gaz inerte	≅ 30min	Entre 0,9 et 1,2 kg/h
20% CO ₂ + gaz inerte	≅ 90min	Entre 0,35 et 0,45 kg/h
20% H ₂ O +20% CO ₂ + gaz inerte	≅ 20min	Entre 1,5 et 2 kg/h

J.P. Tagutchou a aussi montré que la température a une influence très significative sur la vitesse de gazéification. Selon ses résultats cette dernière augmente d'un facteur 9 lorsque la température de gazéification passe de 800 à 1000°C.

Or, en réalité, tous les gaz de pyrolyse n'ont pas réagi avec l'oxygène lors de l'oxydation partielle. Leur présence augmente le nombre de réactions en compétition du modèle chimique. Parmi celles-ci on compte trois réactions hétérogènes exothermiques :

- réaction d'hydrogazéification



- combustion complète



- combustion incomplète



ainsi que deux réactions homogènes secondaires entre les produits des réactions de gazéification :

- réaction du gaz à l'eau ou « water-gas shift »



- vaporeformage du méthane

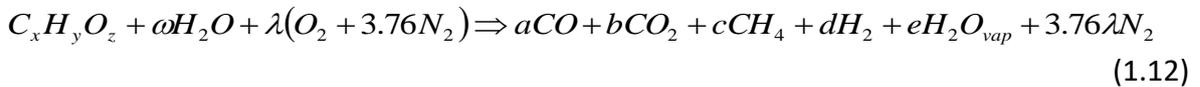


Bien que la réaction de combustion du carbone (1.8) soit de loin la réaction la plus rapide, environ 50 fois plus rapide que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (1.5), elle n'est pas la réaction principale en termes de conversion du coke. En effet, dans les procédés classiques, l'oxygène représente moins de 5% de l'atmosphère de réaction.

Quant à la réaction d'hydrogazéification (1.7), elle n'est significative qu'à pression élevée et est quasiment inexistante à pression atmosphérique.

1.2.1.5 Conclusion

La réaction (1.12) décrit d'une manière globale le processus de gazéification du bois (dont la formule brute est $C_xH_yO_z$) avec de l'air pour agent gazéifiant chargé éventuellement d'humidité ωH_2O . Elle tient compte uniquement des principaux composés produits.



La quantité d'air utilisée dans le processus détermine la température dans le réacteur. Elle influe donc fortement sur la nature des gaz produits et le taux de goudrons. La gazéification utilise en pratique un facteur d'air d'environ 0,3 pour une biomasse relativement sèche (15%_{wb}).

Il faut donc trouver le bon équilibre entre ces deux critères pour optimiser le PCI et la quantité des gaz produits, tout en maintenant une température élevée et un faible taux de goudrons.

1.2.2 Les différentes technologies

On distingue aujourd'hui deux grandes catégories de réacteur de gazéification :

- les réacteurs à lit fixe,
- les réacteurs à lit fluidisé.

Le choix d'un type de procédé est guidé par différents paramètres tels que la consommation en combustible de l'installation (en kg/h) et donc la gamme de puissance, le combustible utilisé, l'application aval du gaz, ou encore la maturité des technologies.

La figure 1-9 positionne les différentes technologies entre elles selon la consommation et la puissance thermique entrante des installations.

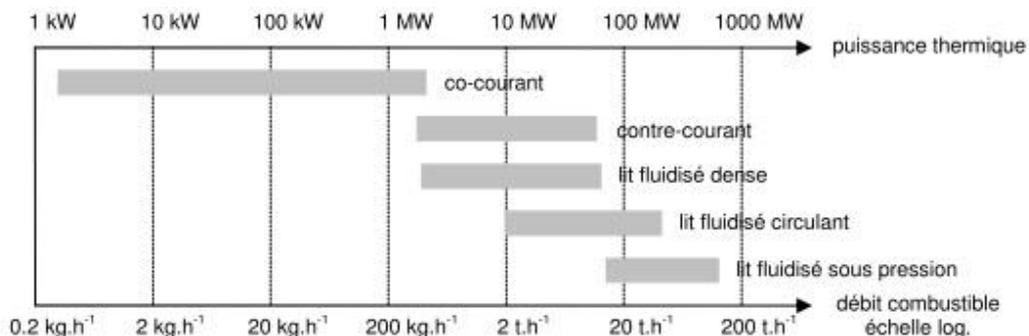


Figure 1-9 : Puissance et capacité des différentes technologies de gazéification [9]

Cette figure reflète la complexité de mise en œuvre des procédés. En effet plus le procédé est complexe et plus les coûts d'investissement et d'exploitation sont élevés. Ces éléments impactent directement, par effet d'économie d'échelle, la taille de l'installation.

1.2.2.1 Les lits fixes

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.

1.2.2.1.a Contre-Courant

Dans les procédés à contre-courant, l'alimentation en biomasse se fait en partie haute tandis que l'air est introduit par le bas. Les procédés à contre-courant ont l'avantage d'accepter des biomasses avec un taux d'humidité important. Par contre, le gaz produit est fortement chargé en goudrons formés lors de la phase de pyrolyse. En effet, ceux-ci ne traversant pas de zone chaude avant d'être évacués, il n'y a pas de possibilité de craquage thermique de ces goudrons. Leur concentration importante dans le gaz augmente son PCI à condition d'être valorisé dès la sortie du réacteur sans être refroidi.

Ce critère impose alors une taille minimale d'installation pour la production d'électricité, via un cycle turbine vapeur, généralement supérieure à 5 MWe.

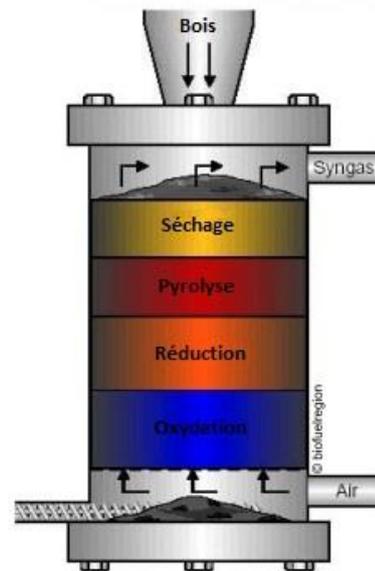


Figure 1-10 : Principe d'un réacteur à contre-courant [6]

1.2.2.1.b Co-Courant

Dans les procédés à co-courant, la biomasse et l'air sont tous deux introduits en partie haute du réacteur. La zone d'injection de l'air présente en général une restriction de diamètre pour créer des zones vides favorables à l'oxydation des matières volatiles. Dans un tel procédé, le gaz produit traverse la zone d'oxydation à haute température avant d'être évacué. Cette dernière favorise le craquage thermique des goudrons. La teneur en goudrons du gaz produit est donc beaucoup plus faible, rendant ce type de réacteurs plus adapté à la production d'électricité décentralisée, via un moteur à gaz généralement.

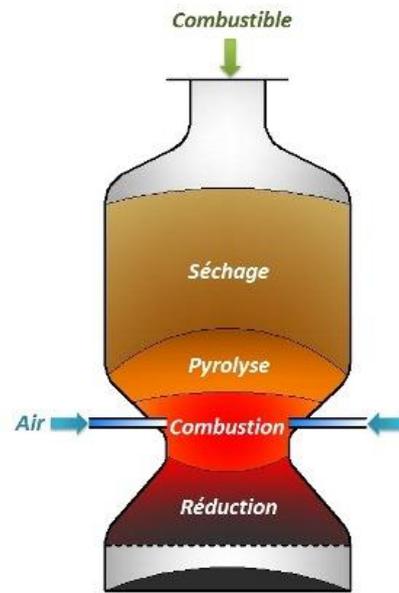


Figure 1-11 : Principe d'un réacteur à co-courant

Cependant ces procédés sont plus contraignants envers la qualité et l'homogénéité du combustible et requièrent un réglage plus pointu.

1.2.2.1.c « Double fire gasifier »

Les procédés dit "double fire" (à double feu) sont une combinaison des procédés contre-courant et co-courant. En effet, les gazogènes co-courant ne permettent pas de convertir l'ensemble du coke présent dans la zone de réduction. Il reste toujours une fraction de carbone dans les cendres. Pour pallier ce problème, le procédé "double fire" rajoute une injection d'air en partie basse du réacteur. Cela crée une seconde zone d'oxydation qui oxyde entièrement la fraction de carbone résiduelle.

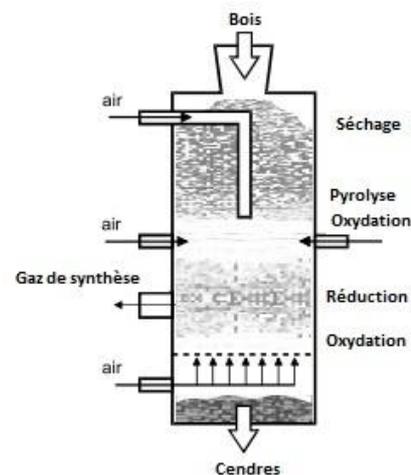


Figure 1-12 : Principe du réacteur « double fire » [10]

1.2.2.1.d Les procédés étagés

Le principe du procédé étagé est dérivé de celui des gazéificateurs à co-courant. Contrairement à ces derniers, les deux étapes principales de pyrolyse de la biomasse et gazéification du charbon sont réalisées dans deux réacteurs physiquement distincts.

La figure 1-13 montre le schéma de principe d'un procédé étagé développé par l'Université Technique du Danemark industrialisé aujourd'hui par la société Weiss.

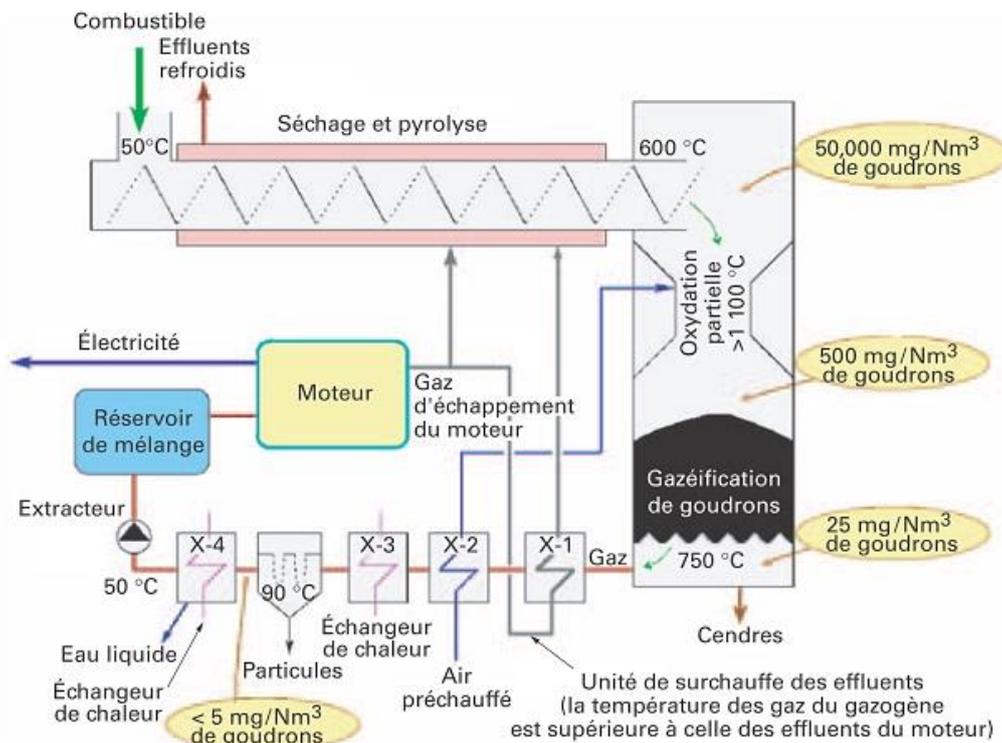


Figure 1-13 : Principe de fonctionnement du prototype étagé Viking DTU [11]

Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse dans lequel la biomasse est séchée puis pyrolysée selon des conditions opératoires maîtrisées. Les matières volatiles produites sont entraînées vers le second réacteur où un faible apport d'air permet leur combustion. 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 de pyrolyse et d'oxydation/réduction. Elles peuvent être contrôlées séparément pour permettre de produire un gaz très peu chargé en goudrons (< 20 mg.Nm⁻³).

Ces procédés étagés sont souvent appelés procédés de « pyrogazéification » par les professionnels du secteur.

1.2.2.2 Les lits fluidisés

Dans ce type de réacteur, le combustible solide est fluidisé par l'introduction d'air à haute vitesse dans un lit. Ce dernier est constitué de particules de faible diamètre, comme du sable, pour améliorer la fluidisation. Le solide se comporte alors comme un fluide. Il en résulte une excellente homogénéité de température et de concentration des réactifs. Le convoyage du solide est en outre facilité. 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.

Par ailleurs, le gaz produit est fortement chargé en particules, exigeant la mise en œuvre de traitements avant sa valorisation. Contrairement au lit fixe, la fluidisation permet l'utilisation de combustibles plus variés tels que les CSR (Combustibles Solides de Récupération). En revanche, sa difficulté de contrôle le rend peu adapté aux installations de faible puissance.

1.2.2.2.a Lit fluidisé dense « Bubbling Fluidised Bed »

Le combustible repose sur une grille à travers laquelle traversent les gaz oxydants. Leur vitesse est juste assez élevée ($1-2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) pour permettre le brassage des particules sans les entraîner hors du lit. Ce procédé n'est pas très souple d'exploitation, en particulier au niveau du contrôle du niveau du lit lors des variations de charge. De plus, son fonctionnement est optimal si les particules sont de taille calibrée.

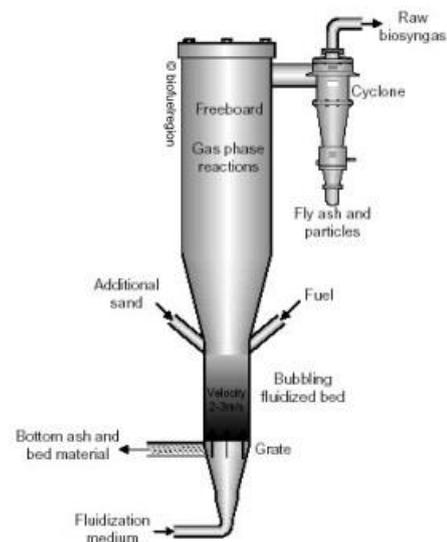


Figure 1-14 : Réacteur à lit fluidisé dense [6]

1.2.2.2.b *Lit fluidisé circulant « Circulating Fluidised Bed »*

Le combustible circule entre la zone de réaction et un cyclone séparateur où les cendres sont éliminées. La vitesse de fluidisation est plus élevée (4 à 6 m.s^{-1}), si bien qu'une partie des particules du lit est entraînée hors du réacteur. Un cyclone sépare la phase solide qui est ensuite réinjectée dans la zone de réaction. Comparé au procédé à 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.

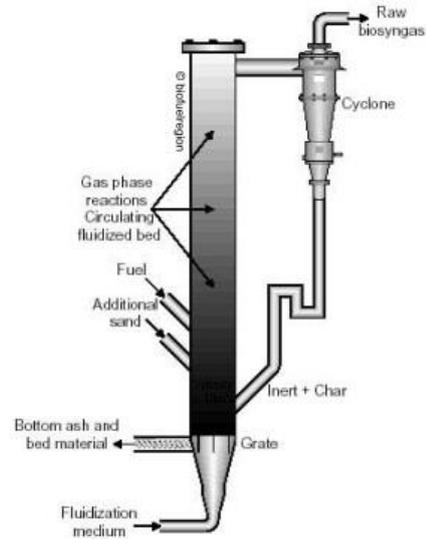


Figure 1-15 : Réacteur à lit fluidisé circulant [6]

1.2.2.2.c *Procédé à flux entraîné « entrained flow »*

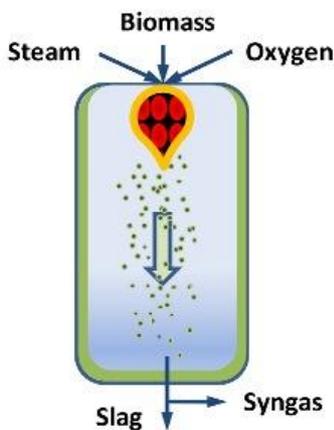


Figure 1-16 : Réacteur à lit Entraîné [12]

Dans les réacteurs à lit entraîné le combustible est pulvérisé dans le flux gazeux d'agent gazéifiant. Ce dernier le maintient en suspension jusqu'à consommation complète. La vitesse de fluidisation (nettement supérieure à 6 m.s^{-1}) est telle que la vitesse des particules est proche de la vitesse des gaz. Cette technologie nécessite donc un combustible finement pulvérisé, en général du charbon. Elle est aussi difficile à contrôler. Les températures y sont élevées ($1400 - 1600^\circ\text{C}$) et la cinétique de réaction est très rapide. Le temps de séjour dans le réacteur est de l'ordre de la seconde. La pression dans le réacteur est comprise entre 20 et 50 bars. Il en résulte un craquage complet des goudrons. Son très haut rendement, son faible impact environnemental et la forte puissance des installations ($> 20 \text{ MWe}$) en font une des meilleures technologies pour convertir le charbon en électricité à grande échelle.

1.2.2.3 Etat de maturité

Les technologies lit fluidisé et lit fixe contre-courant sont plutôt destinées à traiter des combustibles problématiques et ce pour des puissances importantes (plusieurs mégawatts). En revanche les lits fixes co-courant et les procédés étagés sont parfaitement adaptés à la valorisation de la biomasse sur site pour une production décentralisée d'électricité et de chaleur. La figure 1-17 reflète l'état de maturité des procédés de gazéification selon les gammes de puissances.

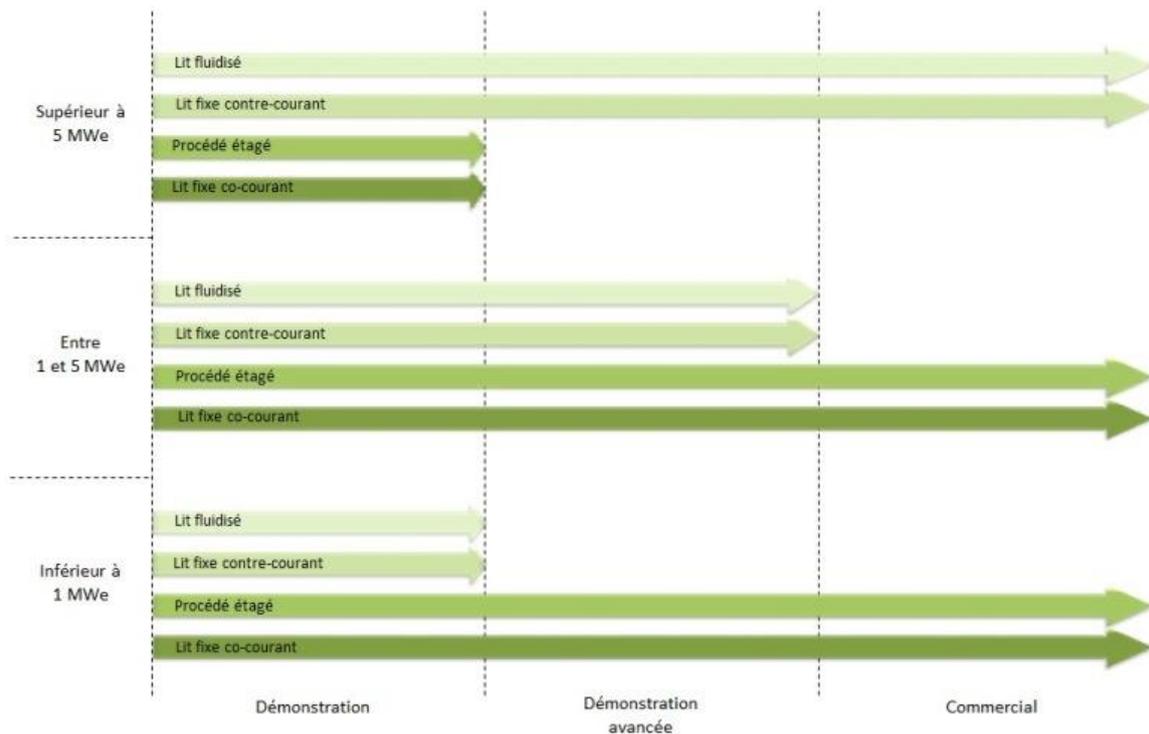


Figure 1-17 : Etat de maturité des procédés de gazéification selon les gammes de puissance

Le stade "commercial" signifie que les installations sont fournies avec des garanties sur la performance technique, la disponibilité, la maintenance et la durée de vie. Le stade "démonstration avancée" indique que des projets de démonstration 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 "démonstration" indique que la technologie est encore au stade de la recherche et développement avec les premiers retours d'expériences sur les prototypes.

1.2.2.4 Spécifications du combustible

La gazéification permet de valoriser une multitude de biomasse. Cependant, pour un fonctionnement optimal, elle impose des contraintes plus ou moins fortes sur les propriétés combustibles qui dépendent de la technologie employée. On parle essentiellement ici du taux d'humidité et de la granulométrie. Ces éléments vont avoir une influence significative sur le rendement. Le taux de cendres et leur température de fusion font aussi partie des critères clefs. En effet, avec la température les cendres peuvent créer des mâchefers et des points de « blocage ».

Tableau 1-5 : Contraintes des différents réacteurs sur les propriétés de la biomasse [13]

Technologie	Co-Courant	Contre-Courant	Lit fluidisé	Lit entraîné
Granulométrie	20 - 100 mm	5 - 100 mm	1 - 10 mm	< 1 mm
Humidité (%wb)	< 15 - 20%	< 50%	< 40%	< 15%
Cendres (%db)	< 5%	< 15%	< 20%	< 20%
Point de fusion	> 1 250°C	> 1 000°C	> 1 000°C	> 1 250°C

Concernant la teneur en polluants (soufre, chlore, métaux lourds), ce n'est pas tant la technologie qui sera impactée mais plutôt sa mise en œuvre (choix des matériaux) propre à chaque constructeur. En revanche leur présence aura une grande influence sur la valorisation aval du gaz et sur les aspects réglementaires.

1.2.3 Le gaz de synthèse (ou "syngas")

1.2.3.1 Propriétés

Le gaz de synthèse est un vecteur énergétique dont la composition et le PCI varient selon le combustible, l'agent oxydant et la technologie de gazogène utilisée. Le gaz de synthèse est qualifié de gaz pauvre au regard du PCI du gaz naturel (PCI = 32 MJ.Nm⁻³).

Tableau 1-6 : Exemples de compositions du gaz issus des procédés de gazéification (adapté de [14])

	Co-Courant et étagé (moyenne [2], [7], [11])	Contre-Courant (B&W Volund,Harboore)	Lit fluidisé dense (Foster Wheeler, Varnamo)	Double lit fluidisé (DFB, Gussing)	Lit entraîné (Choren)
Agent oxydant	Air	Air	Air	Vapeur d'eau	Oxygène
H ₂ (%vol)	15 -20	19	9,5 - 12	35 - 45	34,6
CO (%vol)	15 -25	22,8	16 - 19	20 - 30	38,3
CO ₂ (%vol)	10 - 15	11,9	14,4 - 17,5	15 - 25	23,5
CH ₄ (%vol)	< 3	5,3	48 - 52	8 - 12	0,4
N ₂ (%vol)	45 - 55	40,7	5,8 - 7,5	3 - 5	1,8
Goudrons (g/Nm ³)	< 1	80	9,5 - 12,7	1,5 - 4,5	< 0,001
PCI (MJ/Nm ³)	4 - 6	6,8	~ 20	~ 9	8,7

1.2.3.2 Applications

Les applications de gaz de synthèse sont multiples. La plus simple à mettre en œuvre est, sans nul doute, la combustion en chaudière pour la production de chaleur uniquement. Elle peut intervenir en substitution d'énergie fossile. On peut notamment citer l'exemple du projet d'alimentation d'un four verrier à partir de biomasse gazéifiée, chez Saint-Gobain Emballage en partenariat avec Xylowatt et le CIRAD.

La cogénération décentralisée consiste à valoriser le gaz de synthèse dans un moteur à combustion interne couplé à un alternateur, pour la production d'électricité et de chaleur. Il s'agit de loin de l'application la plus développée actuellement. A titre d'exemple, le constructeur Spanner Re² compte à lui seul aujourd'hui plus d'une centaine d'installations en fonctionnement. Elles sont situées principalement en Allemagne et en Italie où les tarifs de l'électricité sont favorables. Il y a 5 ans, ce constructeur en recensait moins d'une vingtaine.

Le gaz de synthèse peut également être utilisé dans une installation à cycle combiné IGCC pour Integrated Gasification Combined Cycle. Il s'agit d'installations de forte puissance (> 20MWe) associant à la fois une turbine à gaz et une turbine à vapeur. Selon L. Van de Steene [13], même si la faisabilité sur le plan technique a été prouvée à Värnamo en Suède, cela n'est pas le cas sur le plan économique.

La production de biocarburants, notamment à grande échelle, est une voie envisageable qui suscite un fort intérêt chez les grands groupes tels que Axens, Total ou encore Engie. On peut notamment citer le projet BioTfuel qui vise à produire du bio-gazole et du bio-kérosène de seconde génération, ou encore le projet Gaya qui consiste à associer un procédé de méthanation pour convertir le gaz de synthèse en biométhane 2G injectable sur le réseau gazier.

1.2.4 La cogénération par gazéification

Comme évoqué précédemment, la cogénération par gazéification pour la production décentralisée d'électricité et de chaleur est une voie en fort développement sur le plan industriel. C'est aussi celle qui nous intéresse dans le cadre de ces travaux.

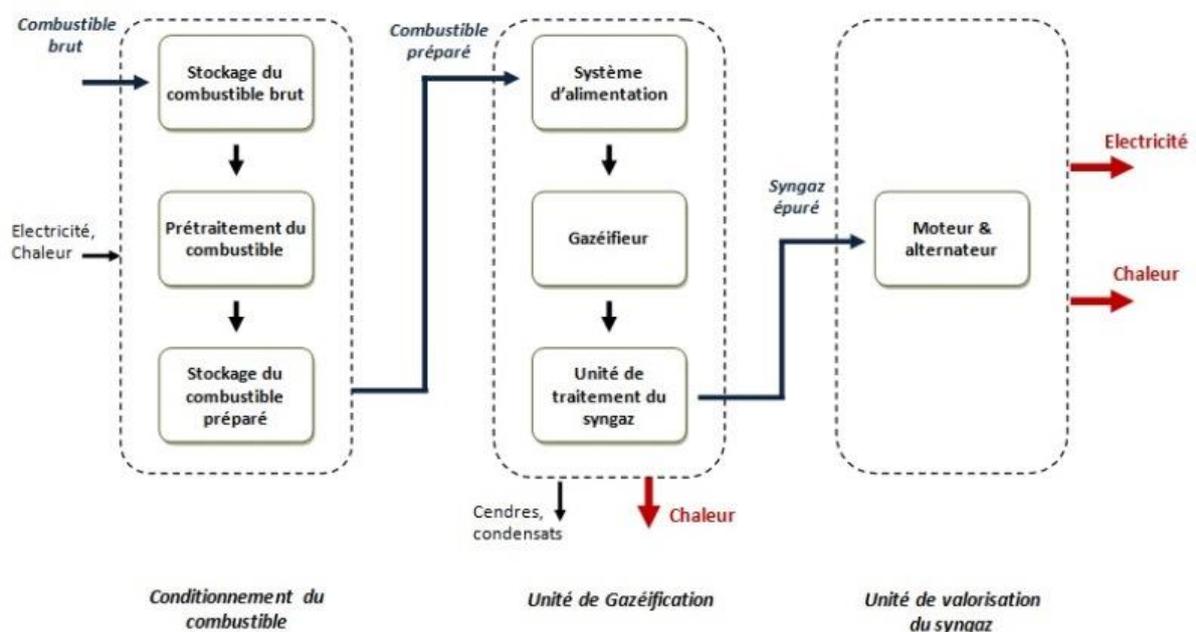


Figure 1-18 : Synoptique d'une installation de cogénération par gazéification

La figure 1-18 décrit de manière schématique les différents modules constituant une unité de cogénération par gazéification. On distingue trois parties.

1.2.4.1 L'unité de conditionnement du combustible

Elle permet de préparer le combustible de telle sorte qu'il respecte les caractéristiques (humidité, granulométrie, etc.) demandées par l'unité de gazéification. Elle comprend donc, en addition des systèmes de stockage (silos, conteneur, hangars, etc.) et de convoyage (tapis roulants, vis sans fin, racleurs, etc.), l'ensemble des éléments de conditionnement tels que des broyeurs, des cribleurs, des tambours magnétiques, des mélangeurs, des systèmes de séchage, de granulation, etc. En sortie de l'unité de conditionnement, un système de convoyage permet le transport du combustible préparé vers l'unité de gazéification.

1.2.4.2 L'unité de gazéification

Elle est le cœur de l'installation. Elle assure la conversion du combustible en un gaz de synthèse épuré et exploitable dans un système de cogénération. Elle comprend le système d'alimentation en combustible, en général automatisé, le réacteur de gazéification et l'unité de traitement du gaz. En sortie de l'unité de gazéification le syngas épuré est envoyé vers l'unité de valorisation pour produire de l'électricité et de la chaleur. On retrouve également en sortie les cendres extraites du réacteur et/ou piégées dans les filtres. Celles-ci sont transportées vers la zone de stockage. Les condensats, contenant la fraction d'eau et de goudrons produits, sont collectés dans l'unité de traitement du gaz.

1.2.4.3 L'unité de valorisation du syngas

Pour produire électricité et chaleur à partir du syngas épuré, plusieurs solutions sont envisageables et dépendent surtout de la taille de l'installation. En ce qui concerne les petites et moyennes puissances (< 5 MWe), les moteurs à gaz et les moteurs dual-fuel sont les plus utilisés aujourd'hui. En effet, ils sont plus simples à mettre en œuvre et disposent d'une technologie fiable et maîtrisée.

1.2.4.4 Bilan énergétique

La figure 1-19 présente une unité de cogénération par gazéification classique ($P < 5$ MWe), équipée d'un moteur à gaz pour la production d'électricité. Elle indique également les pourcentages d'énergie récupérable aux différents postes. Ces ratios sont tirés d'une moyenne réalisée sur différentes unités de fournisseurs différents, mais de technologie et de gamme de puissances comparables. A noter que tous les fournisseurs ne proposent pas de récupération d'énergie sur l'ensemble des postes disponibles.

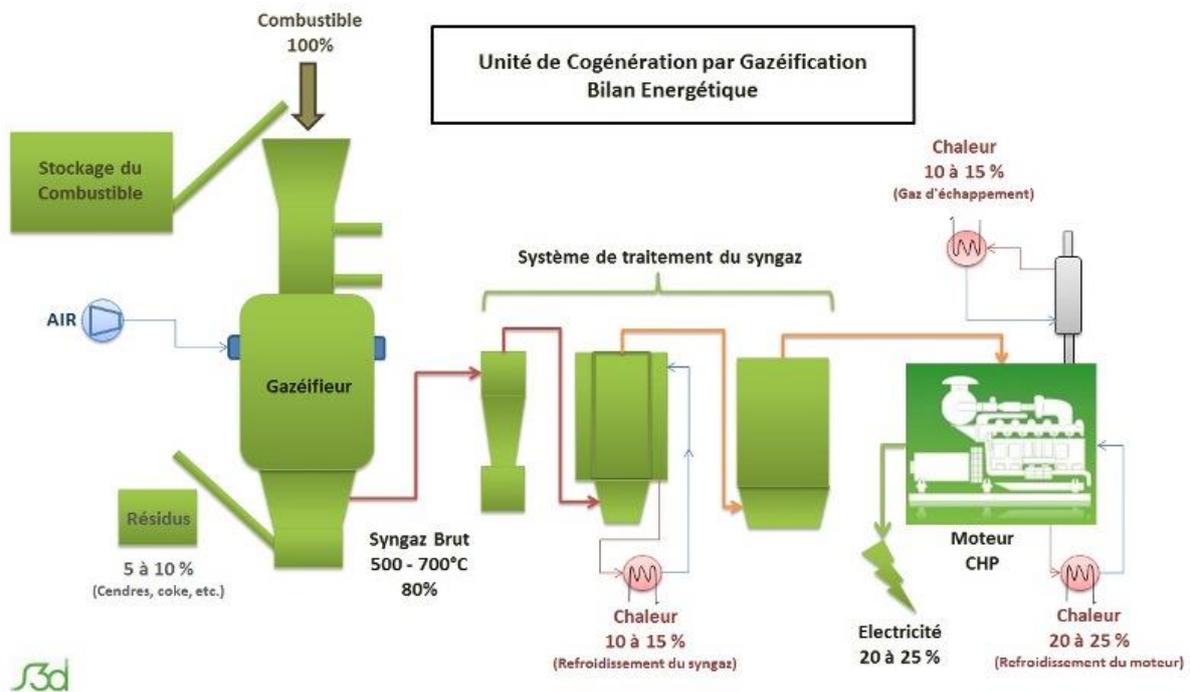


Figure 1-19 : Bilan énergétique d'unité de cogénération par gazéification

De manière générale la cogénération par gazéification (< 5 MWe) permet de produire 15 à 25% d'électricité à partir de l'énergie contenue initialement dans la biomasse. La quantité de chaleur totale produite et récupérable est comprise entre 40 et 55%.

1.2.5 Quelques fournisseurs

Le tableau 1-7 présente une liste non exhaustive des principaux fournisseurs d'unité de gazéification. Concernant les applications cogénération de petites et moyennes puissances (< 5 MWe), on constate que certains accumulent le nombre de références alors que d'autres peinent à passer le stade du démonstrateur. A noter aussi que les lits fluidisés sont aujourd'hui de plus en plus employés pour des applications de production de biocarburants.

Tableau 1-7 : Exemple de fournisseurs d'unité de gazéification

Technologie	Fournisseur	PAYS	Gamme Puissance	Références
Co-courant Etagé	<u>BD Power Systems</u>	Allemagne	150 à 500 kWe	2 démonstrateurs
	<u>Xylo watt</u>	Belgique	300 à 1500 kWe	< 5
Co-courant classique	<u>AHT pyrogas</u>	Allemagne	50 à 5000 kWe	Entre 25 et 30
	<u>Ankur</u>	Inde	10 à 3000 kWe	> 900
	<u>CARBO CONSULT</u>	Afrique du Sud	50 à 200 kWe	Entre 5 et 10
	<u>Cogebio</u>	France	50 à 2000 kWth	< 5
	<u>Mothermik</u>	Allemagne	modules de 250 kWe 250 - 1000 kWe	1 démonstrateur
	<u>Qalovis</u>	Allemagne	25 à 30 kWe	1 démonstrateur
	<u>Spanner Re² GmbH</u>	Allemagne	30 à 50 KWe	> 100
	<u>THOMPSON SPA VEN</u>	Angleterre	90 à 500 kWe	< 5
	<u>Urbas</u>	Allemagne	100 à 2000 KWe	Entre 5 et 10
	Etagé	<u>Cleanstgas</u>	Autriche	< 500 kWe
<u>Weiss (DTU)</u>		Danemark	200 à 1000 KWe	1 démonstrateur
Lit fluidisé	<u>Enerkem</u>	Canada	Ethanol et méthanol 5 à 40 millions de litres/an	2
	<u>Egtec</u>	Espagne	0,5 à 6 MWe	5 à 10
	<u>Foster Wheeler</u>	Finlande	5 à 6 T/jour	5 à 10
	<u>HOST</u>	Pays-Bas	1 à 3 T/h	< 5
	<u>Outotec (EPI)</u>	USA	20 à 200 MWth	5 à 10
	<u>Repotec</u>	Autriche	8 MW _{PCI}	10 à 15
Lit fluidisé entraîné	<u>Choren</u>	Allemagne	3 - 200 - 3000 T/jour	< 5

1.3 La pile SOFC

1.3.1 Généralités sur les piles à combustibles

La première pile a été réalisée en 1839 par l'anglais William Grove. Elle est tombée ensuite dans l'oubli jusqu'au début des années 1960 quand l'américain « General Electric » l'a reprise et développée pour équiper les premières capsules spatiales Gemini : ce fut le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie [15].

Les piles à combustible permettent de convertir par voie directe une énergie chimique en énergie électrique. Elles offrent ainsi une meilleure efficacité comparée à celle des systèmes de conversion à plusieurs étapes, comme par exemple un groupe électrogène qui transforme l'énergie chimique en énergie mécanique qui sera convertie en électricité.

Une pile à combustible est un système électrochimique constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte. L'anode est l'électrode où se produit l'oxydation du combustible et la libération d'électrons. Ces derniers passent par un circuit électrique pour rejoindre la cathode produisant au passage du courant. La cathode est l'électrode qui reçoit les électrons et où se produit la réduction du comburant. L'électrolyte isole électriquement l'anode de la cathode mais laisse passer les ions produits soit à l'anode (cations) soit à la cathode (anions) selon le type de pile à combustible.

La production d'énergie est alors basée sur la variation de l'énergie de Gibbs lorsque l'énergie chimique de l'oxydation du combustible est convertie en énergie électrique selon l'équation suivante :

$$\Delta G + n \cdot F \cdot E_{th} = 0 \quad (1.13)$$

Avec $\Delta G < 0$

E_{th} Force électromotrice (f.e.m) de la pile à l'équilibre ($I = 0$)

n nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires

F Constante de Faraday égale à 96 500 Coulombs par mol

Les piles à combustible se différencient par les matériaux constitutifs, les conditions opératoires ainsi que leurs usages. Parmi les différents types, dont une description synthétique est fournie en annexe n°1, la pile SOFC apparaît comme la plus adaptée pour valoriser un gaz issu de la biomasse.

1.3.2 Fonctionnement de la SOFC

Une cellule SOFC élémentaire est constituée d'un électrolyte solide, séparant les deux électrodes, qui permet le passage des anions O^{2-} produits par la réduction de l'oxygène côté cathode vers l'anode, où ils vont provoquer l'oxydation du combustible (H_2 et CO). Cela aura pour effet de libérer des électrons à travers le circuit extérieur et produire de l'électricité.

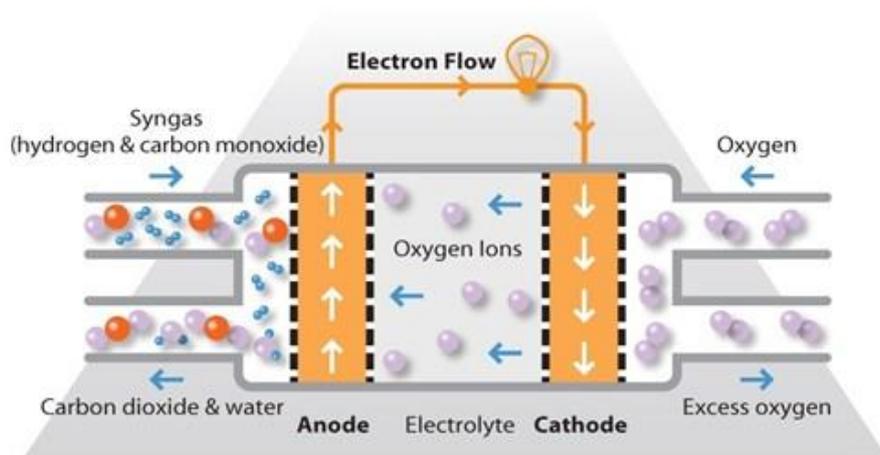


Figure 1-20 : Schéma de principe d'une cellule SOFC [16]

Comme pour tout générateur de courant continu, la puissance électrique délivrée par la cellule est définie comme le produit de la tension par le courant débité.

$$P = U \cdot I \quad (1.14)$$

La tension et le courant sont deux grandeurs étroitement liées par les conditions thermodynamiques des réactions en jeu et par les caractéristiques intrinsèques de la cellule SOFC employée.

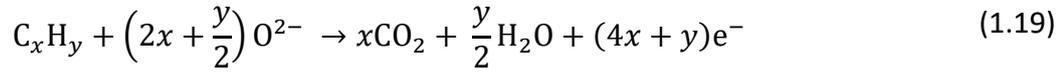
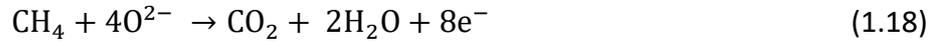
1.3.2.1 Réactions électrochimiques

Les réactions électrochimiques possibles au sein d'une cellule SOFC sont données ci-après. Elle fonctionne classiquement avec de l' H_2 ou CO comme combustible présent à l'anode mais il est possible également, d'où son intérêt, de travailler avec des hydrocarbures gazeux tel que le CH_4 et plus généralement C_xH_y .

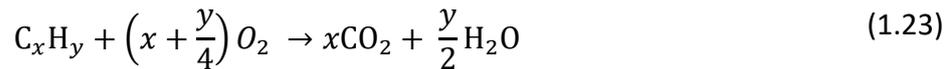
- Réaction côté cathode



▪ Réactions côté anode



▪ Réactions globales



1.3.2.2 Relation courant/débit : Loi de Faraday

Les réactions électrochimiques ainsi présentées montrent que pour chaque mole d'H₂ consommée, 2 moles d'électrons sont libérées. Il en va de même pour l'oxydation du CO. Selon la loi de Faraday, la relation entre le courant électrique et la consommation des réactifs est la suivante :

$$Q = n \cdot F \cdot \frac{m}{M} \quad (1.24)$$

Avec	Q	Charge électrique (Coulomb) = I(A) x t(s)
	n	nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires
	F	Constante de Faraday égale à 96 500 Coulombs par mol
	m	Masse (g)
	M	Masse molaire (g.mol ⁻¹)

Ce qui donne :

$$I = n \cdot F \cdot \dot{M}_f \quad (1.25)$$

Avec \dot{M}_f Débit molaire de combustible (mol.s⁻¹)

Ainsi en considérant un rendement faradique idéal, la production d'un courant électrique d'un ampère nécessite la consommation de $5,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ d' H_2 ou de CO soit 7,7 ml/min en considérant des gaz parfait ($T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1 \text{ bar}$, $V_m = 24,78 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$).

1.3.2.3 Tension idéale de la cellule

La tension idéale de la cellule ou tension maximale fait référence à la tension en circuit ouvert, mesurée aux bornes de la cellule lorsqu'aucun courant n'est produit. Elle est nommée expérimentalement OCV pour « Open Circuit Voltage ». Cette tension idéale peut être déterminée théoriquement en faisant intervenir les conditions thermodynamiques des réactions électrochimiques.

On définit dans un premier temps le potentiel standard $E^\circ(T)$ qui dépend de la variation d'enthalpie libre $\Delta G^\circ(T)$ de la réaction à pression standard (1 bar) selon la relation suivante :

$$E^\circ(T) = \frac{-\Delta G^\circ(T)}{nF} \quad (1.26)$$

Avec $\Delta G^\circ(T)$ en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

n nombre d'électrons échangés dans les réactions électrochimiques élémentaires

F Constante de Faraday

L'enthalpie libre standard de la réaction $\Delta G^\circ(T)$ est une fonction d'état qui caractérise l'évolution spontanée d'un système réactionnel à pression standard (1 bar) et à température constante. Elle est fonction de l'enthalpie standard de réaction $\Delta H_r^\circ(T)$ et de l'entropie standard de réaction $\Delta S_r^\circ(T)$ selon la relation suivante :

$$\Delta G^\circ(T) = \Delta H_r^\circ(T) - T \cdot \Delta S_r^\circ(T) \quad (1.27)$$

Les valeurs des enthalpies et entropies standards de réactions peuvent être calculées à partir des enthalpies et entropies de formation et de la loi de Kirchhoff. Elles sont également disponibles dans des tables thermodynamiques, sur le site du « National Institute of Standards and Technology » (NIST) [17] par exemple.

Tableau 1-8 : Enthalpie libre et potentiel standard E° à 25 et 750°C

Réactions	Température	$\Delta G^\circ(T)$	$E^\circ(T)$
$H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$	25°C	-237,17 kJ.mol ⁻¹	1,23 V
	750°C	-191,33 kJ.mol ⁻¹	0,99 V
$CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$	25°C	-257,24 kJ.mol ⁻¹	1,33 V
	750°C	-193,61 kJ.mol ⁻¹	1,00 V

Le tableau 1-8 donne les valeurs du potentiel standard des réactions d'oxydation du H₂ et du CO à 25°C et 750°C. Le potentiel standard E°(T), ainsi calculé à une température donnée, est une grandeur fixe qui ne tient donc pas compte de l'activité des réactifs et produits présents. Pour déterminer la tension idéale mesurable aux bornes d'une cellule en circuit ouvert, il faut utiliser la loi de Nernst :

$$E_{th}(T)_{i=0} = E^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H_2O}}{a_{H_2} a_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (1.28)$$

En considérant des gaz parfaits les valeurs des activités peuvent être approximées aux pressions partielles et la relation de Nernst devient :

$$E_{th}(T)_{i=0} = E^\circ(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (1.29)$$

1.3.2.4 Tension réelle en charge

Lorsque la cellule est associée à une charge et qu'un courant électrique est généré, celle-ci se trouve hors de son équilibre thermodynamique et des phénomènes irréversibles induisent une diminution de sa tension (U).

$$U = E_{th}(T)_{i=0} - \eta_{act} - R_{cell}I - \eta_{con} \quad (1.30)$$

Avec	$E_{th}(T)_{i=0}$	Potentiel théorique de Nernst (V)
	η_{act}	Surtension d'activation
	η_{con}	Surtension de concentration
	R_{cell}	Résistance totale la cellule en ohm
	I	Courant débité en Ampère

Ces phénomènes irréversibles sont causés par trois facteurs :

- La résistance ohmique de la cellule

Les pertes ohmiques sont dues au fait que les différentes couches constituant la cellule (anode/électrolyte/cathode) ne sont pas des conducteurs électroniques et ioniques idéaux. Cela induit une résistance électrique et donc des pertes par effet joule. Par ailleurs il est souvent admis que cette résistance est principalement due à l'électrolyte.

$$R_{\text{cell}} \approx \frac{E_{\text{pel}}}{\sigma_{\text{el}}} \quad (1.31)$$

- Les surtensions d'activation (anodique et cathodique)

On parle de surtensions d'activation lorsque les phénomènes de transfert de charges (électrons et ions), liés aux étapes d'adsorption/diffusion au niveau des zones de point triple (cf. Figure 1-25), limitent les réactions électrochimiques. Elles sont présentes à la fois côté anode et côté cathode et sont prépondérantes pour les faibles densités de courant.

- Les surtensions de concentrations (anodique et cathodique)

Les surtensions de concentration traduisent la vitesse de diffusion des gaz dans les électrodes. En effet, comme l'illustre la figure 1-21, la distribution des espèces gazeuses à l'interface électrode/électrolyte n'est pas homogène et il existe une couche de diffusion qui induit un gradient de pression partielle P_i .

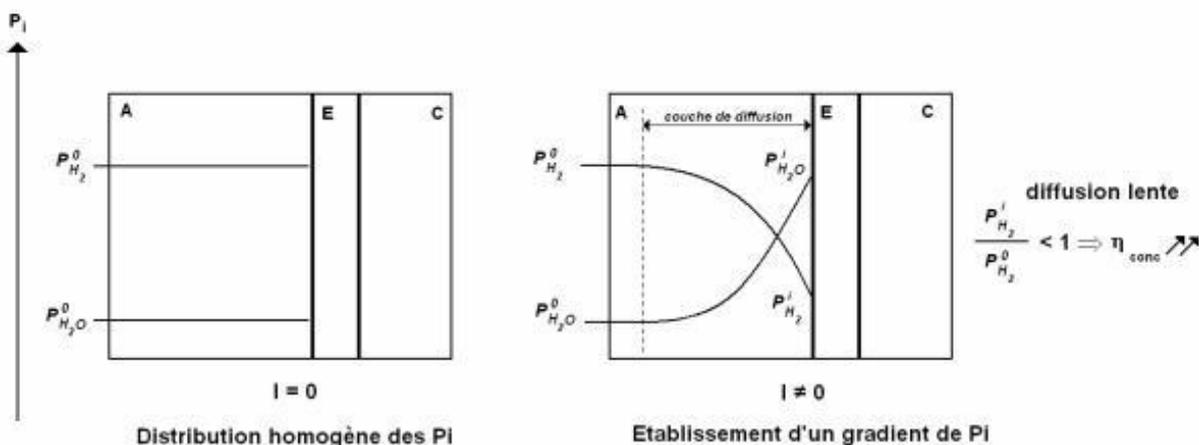


Figure 1-21 : Illustration de la couche de diffusion côté anode (A = anode, E = électrolyte et C = cathode) [18]

1.3.3 Outils d'évaluation des performances d'une cellule SOFC

1.3.3.1 Courbe de polarisation

L'évolution de la tension en fonction de la densité de courant permet de caractériser les performances de la cellule (figure 1-22). Les phénomènes de polarisation qui font baisser la tension, lorsque la densité de courant augmente, obligent à une utilisation de la pile à combustible hors des zones limites (très faibles ou très fortes densités de courant). En général, le point optimal est choisi dans la zone linéaire.

On distingue trois zones [19]:

1 – Dans les faibles densités de courant, la chute de tension est causée par les surtensions d'activation liées aux transferts de charges qui suivent une loi exponentielle dictée par la relation de Butler-Volmer [18].

2 - A intensité intermédiaire, le comportement linéaire observé est attribuable au phénomène de chute ohmique qui devient le facteur limitant. Le calcul de la pente permet alors de déterminer la résistance ohmique de la cellule.

3 – Dans les fortes densités de courant, la chute de potentiel traduit une limitation du transport de matière aux électrodes due aux phénomènes de diffusion notamment.

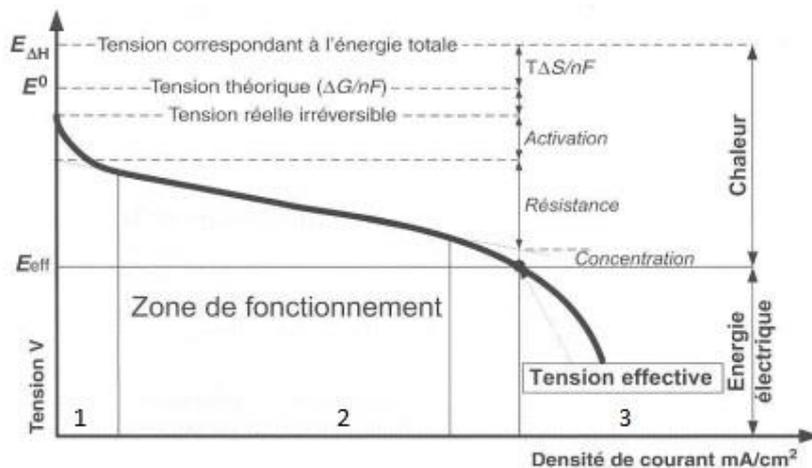


Figure 1-22 : Courbe de polarisation d'une cellule SOFC [20]

Ainsi plus la pente de la courbe $U=f(i)$ sera faible plus la cellule sera performante.

1.3.3.2 Rendement thermodynamique

Il s'agit du rapport entre l'énergie libre, convertible en énergie électrochimique, sur l'énergie totale fournie par la réaction d'oxydation. La part restante produira de la chaleur. Le rendement thermodynamique est obtenu par la relation suivante :

$$\eta_{th} = \frac{E^\circ(T) \cdot I}{\dot{M}_f \cdot (-\Delta H_r^\circ(T))} = -nF \frac{E^\circ(T)}{\Delta H_r^\circ(T)} = \frac{\Delta G^\circ(T)}{\Delta H_r^\circ(T)} \quad (1.32)$$

Ce rendement dépend de la température de fonctionnement de la cellule. Ainsi, à 750°C le rendement idéal théorique d'une cellule fonctionnant uniquement avec de l'H₂ ou du CO est, respectivement, de 77% et 68%.

Si l'on compare l'évolution, en fonction de la température de ce rendement avec celle du rendement de Carnot ($\eta_c = 1 - \frac{T_f}{T_c}$), basé lui sur un écart de température entre une source froide (T_f) à 25°C et une source chaude (T_c) à la température de fonctionnement de la cellule, on obtient la figure 1-23.

On constate alors une évolution inversée. Une diminution de la température de fonctionnement de la SOFC entraîne une augmentation du rendement idéal et donc potentiellement un meilleur rendement électrique réel. Ce principe démontre un avantage majeur de la SOFC sur les moteurs à combustion et sur les cycles de Rankine qui sont tous les deux basés sur le théorème de Carnot.

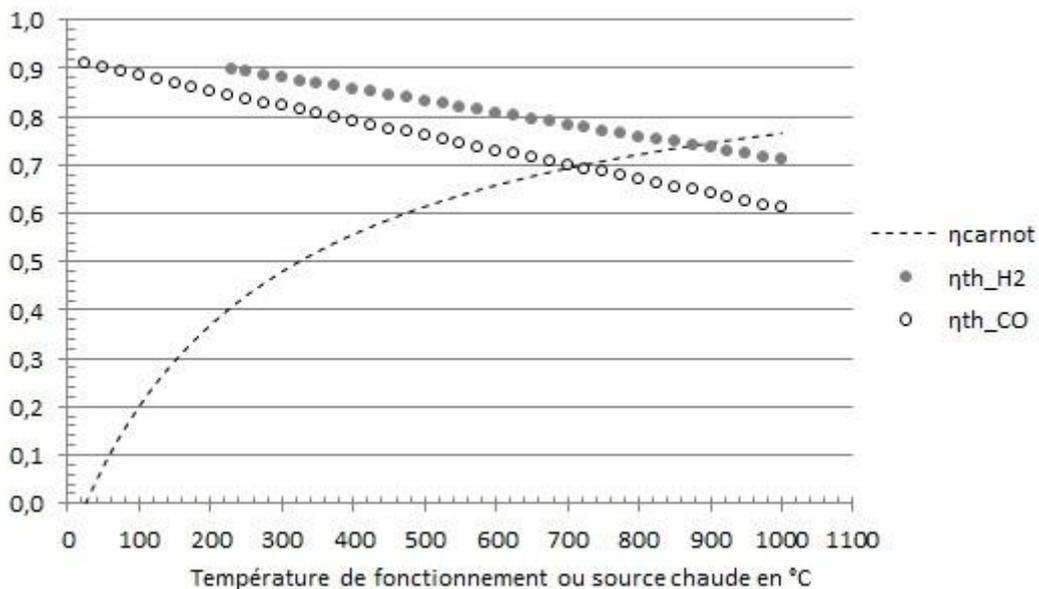


Figure 1-23 : Rendement idéal SOFC fonction de la température vs Rendement de Carnot

1.3.3.3 « Fuel utilization » et rendement de Nernst

Le « fuel utilization », ou taux d'utilisation du combustible en français, est un facteur fréquemment rencontré dans l'étude des piles à combustible. Il s'agit du rapport entre la quantité de combustible consommée par la pile et la quantité totale qui l'a alimentée.

Dans la littérature il existe plusieurs manières de l'exprimer selon les paramètres connus. La façon la plus simple, lorsque la cellule est alimentée uniquement avec de l' H_2 , est basée sur le rapport des débits molaires entre l'entrée et la sortie [21]:

$$\eta_{fu} = \frac{\dot{M}_{H_2}^{in} - \dot{M}_{H_2}^{out}}{\dot{M}_{H_2}^{in}} \quad (1.33)$$

Ce qui revient à écrire en fonction des pressions partielles :

$$\eta_{fu} = \frac{\dot{p}_{H_2}^{in} - \dot{p}_{H_2}^{out}}{\dot{p}_{H_2}^{in}} \quad (1.34)$$

Dans les cas où le combustible est constitué d'un mélange de gaz, H. Zhu [22] propose la relation suivante :

$$\eta_{fu} = 1 - \frac{\dot{M}_f^{out} \cdot \Delta h_f^{out}}{\dot{M}_f^{in} \cdot \Delta h_f^{in}} \quad (1.35)$$

Avec Δh_f L'enthalpie de réaction de l'oxydation complète du mélange gazeux

Cette définition permet de tenir compte de l'énergie restant dans les gaz en sortie en incluant également les produits reformés ($CO+H_2$) à partir des hydrocarbures présents à l'entrée.

Comme l'explique H. Zhu [22], le « fuel utilization » a un impact conséquent sur l'évolution du rendement électrique de la cellule. En effet, au fur et à mesure de son avancement le long de l'anode le combustible est consommé et les produits de réactions sont générés. La concentration du combustible diminue et avec elle sa pression partielle ce qui induit une baisse du potentiel théorique (E_{th}) conformément à la relation de Nernst. Tant que le potentiel réel de la cellule (U) est inférieur au potentiel théorique, du courant électrique peut être produit. Or, en diminuant, ils deviendront si proches que plus aucun courant supplémentaire ne pourra être produit.

Ceci est illustré par la figure 1-24 où l'on introduit un « rendement de Nernst » qui représente le rendement électrique idéal d'une cellule SOFC.

$$\eta_{Nernst} = \eta_{eq} \eta_{fu} \quad (1.36)$$

En définissant un rendement d'équilibre thermodynamique :

$$\eta_{eq} = \eta_{th} \cdot \frac{E_{th}}{E^{\circ}(T)} \quad (1.37)$$

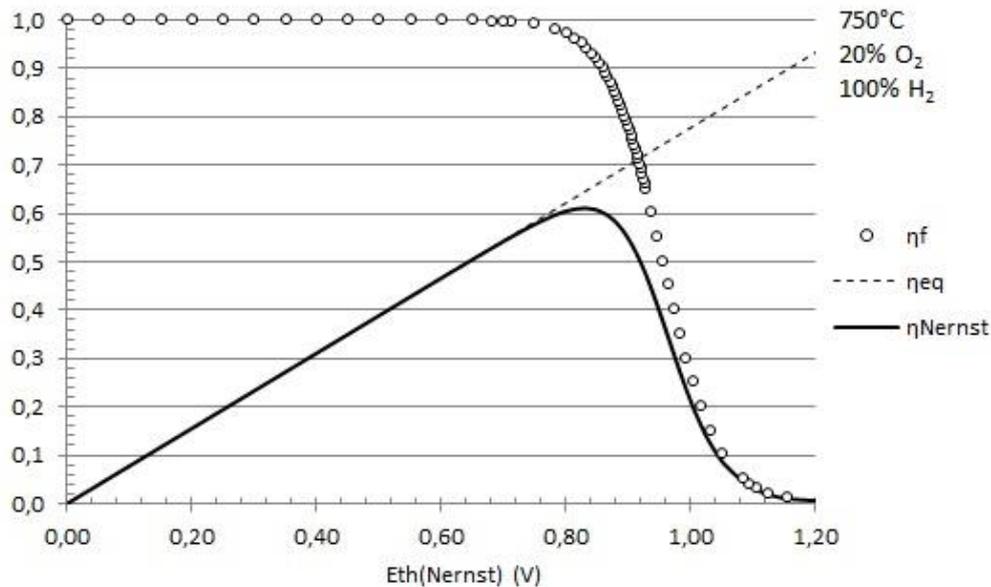


Figure 1-24 : Rendement théorique, « Fuel Utilization » et Rendement de Nernst fonction de Ucell = Eth_Nernst adapté de [22]

On constate alors que le rendement thermodynamique ne pourra jamais être atteint en pratique, même si la cellule opère à son potentiel idéal (E_{th}). Le rendement électrique idéal de la cellule admet donc un maximum qui dépend des conditions opératoires (pressions, températures, concentrations). Par exemple, pour une cellule fonctionnant à 750°C alimentée uniquement avec de l' H_2 côté anode et de l'air côté cathode à pression atmosphérique, le rendement électrique idéal est de 61% et situé à 0,83 V pour un « Fuel Utilization » de 95%.

1.3.3.4 Rendement faradique

Dans la pratique, il n'est pas toujours évident de déterminer le « Fuel Utilization », car il nécessite de connaître la composition des gaz en sortie. Il est donc souvent plus simple de déterminer un rendement faradique (η_{fa}). Ce dernier exprime le rapport entre le courant électrique effectif produit, donc mesuré, et le courant théorique maximal si tout le combustible était consommé :

$$\eta_{fa} = \frac{I_{eff}}{I_{thmax}} = \frac{I_{eff}}{n \cdot F \cdot \dot{M}_f^{in}} \quad (1.38)$$

Dans les cas où le combustible est composé d'un mélange de gaz (ex : CO, H₂, CH₄, C_xH_y), il est possible d'exprimer le débit molaire de combustible (\dot{M}_f^{in}) sous la forme d'un débit équivalent en H₂ [23].

$$\dot{M}_f^{in} = \dot{M}_{EqH_2}^{in} = \dot{M}_{H_2}^{in} + \dot{M}_{CO}^{in} + 4\dot{M}_{CH_4}^{in} + \left(2x + \frac{y}{2}\right) \dot{M}_{C_xH_y}^{in} \quad (1.39)$$

Ainsi le rendement faradique peut s'exprimer de la manière suivante :

$$\eta_{fa} = \frac{I_{eff}}{2 \cdot F \cdot \dot{M}_{EqH_2}^{in}} \quad (1.40)$$

Le rapport $\frac{I_{eff}}{2 \cdot F}$ représente le débit équivalent d'H₂ réellement consommé par la cellule soit :

$$\frac{I_{eff}}{2 \cdot F} = \dot{M}_{EqH_2}^{in} - \dot{M}_{EqH_2}^{out} \quad (1.41)$$

Ainsi d'après les relations (1.33) et (1.40) le rendement faradique et le « fuel utilization » représentent le même facteur.

1.3.3.5 Rendement électrique

Comme pour tout système énergétique le rendement est défini comme le rapport entre l'énergie produite et l'énergie consommée. Dans le cas de la cellule SOFC, il s'agit donc du rapport entre l'électricité produite et l'énergie chimique du combustible consommée.

$$\eta_{Elec} = \frac{P_e}{\dot{M}_f \cdot (-\Delta H_r^\circ(T))} \quad (1.42)$$

Avec P_e Puissance électrique en Watts
 \dot{M}_f Débit molaire de combustible (mol.s⁻¹)
 $\Delta H_r^\circ(T)$ en J.mol⁻¹

En appliquant les équations (1.14), (1.25), (1.32) et (1.26) le rendement électrique peut également s'écrire en fonction du rendement faradique :

$$\eta_{Elec} = \eta_{fa} \eta_{th} \frac{U}{E^\circ} \quad (1.43)$$

Ce qui revient également à écrire :

$$\eta_{Elec} = \eta_{Nersnt} \cdot \eta_p \quad (1.44)$$

Avec un rendement de polarisation (activation, concentration et ohmique),

$$\eta_p = \frac{U}{E_{th}} \quad (1.45)$$

Dans la pratique et vu que l'enthalpie de réaction varie peu avec la température, le rendement électrique de la cellule ou d'un Stack peut être exprimé en fonction du PCI volumique du combustible, dans les conditions normales de pression et température.

$$\eta_{Elec} = \frac{P_e}{\dot{V} \cdot PCI} \quad (1.46)$$

1.3.4 Matériaux utilisés

Le choix des matériaux constitutifs de la pile SOFC est crucial. Leurs propriétés électriques, chimiques, thermiques et mécaniques doivent concorder avec les conditions opératoires de fonctionnement, tout en étant compatible avec les procédés de fabrication et de mise en forme. Le développement de la technologie SOFC tend aujourd'hui vers une diminution de la température de fonctionnement entre 600°C et 800°C, pour préserver des densités de puissance élevées et une meilleure durabilité des piles. Les IT-SOFC (« Intermediate Temperature SOFC ») permettent ainsi de réduire les coûts en utilisant des matériaux de construction moins onéreux. Les travaux de thèse de F. Moser et M. Letilly [18], [24], précédemment réalisés à l'IMN, ont permis de développer de nouveaux matériaux d'anode, de cathode et d'électrolyte. Les paragraphes suivants, tirés de ces thèses, résument l'état de l'art dans ce domaine.

1.3.4.1 Electrolyte

Le matériau d'électrolyte est souvent considéré comme le cœur de la pile. Il doit faire office de cloison séparatrice entre l'air côté cathode et le combustible gazeux côté anode. Il doit posséder une conductivité anionique élevée pour permettre la migration des anions O^{2-} , tout en étant un bon isolant électrique, pour éviter les courts-circuits entre les deux électrodes. Enfin, il doit être stable chimiquement dans le temps aussi bien sous atmosphère réductrice qu'oxydante et supporter les cycles redox. La température de fonctionnement de la pile est généralement déterminée par la température nécessaire pour atteindre une conductivité ionique suffisante dans l'électrolyte, une valeur cible couramment recherchée étant de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-1} S.cm⁻¹.

Ci-après sont décrits les principaux matériaux d'électrolyte employés.

- La zircone ZrO₂

La zircone est le matériau le plus employé actuellement dans la formulation des électrolytes à oxyde solide. Dopé à l'yttrium (YSZ), cette céramique offre une bonne stabilité thermique et chimique, une forte conductivité anionique (10^{-2} S.cm⁻¹ à 800°C sous Ar/H₂) et une bonne résistance mécanique à haute température.

- Les oxydes de cérium CeO_2

En seconde position, on trouve les oxydes de cérium dopés, soit au gadolinium (GDC), soit au samarium (SDC) qui possèdent une conductivité ionique plus élevée que la zircone stabilisée à l'yttrium (YSZ) notamment à basse température. En revanche leur conductivité électronique non négligeable sous atmosphère réductrice représente un handicap.

D'autres matériaux prometteurs à structure de type pérovskite montre également des conductivités ioniques intéressantes.

- Le gallate de lanthane LaGaO_3

Dopé au strontium et au magnésium (LSGM), il possède une conductivité ionique supérieure à $0,1 \text{ S.cm}^{-1}$ à 800°C , une bonne stabilité chimique et une conductivité électronique négligeable.

- Dérivés des Indates de baryum $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$

L'IMN, reconnu pour ses travaux d'exploration de nouveaux matériaux pour piles SOFC, a notamment développé depuis plusieurs années une famille de composés dérivés de $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, de formule générale $\text{Ba}_2\text{In}_{2(1-x)}\text{Ti}_{2x}\text{O}_{5+x}\square_{1-x}$. Le composé obtenu pour $x=0.7$ possède une conductivité ionique d'environ $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ à 700°C sous Ar/H_2 (5%) et a été utilisé avec succès dans la fabrication de cellules SOFC performantes [25].

1.3.4.2 Cathode

Contrairement à l'électrolyte, le matériau de cathode doit posséder une bonne conductivité électronique pour permettre le transfert des électrons. Il doit également avoir une activité catalytique élevée, pour assurer la dissociation du dioxygène en anions O^{2-} , et une microstructure optimisée, pour faciliter à la fois le transfert des charges et la diffusion de l'oxygène. Enfin ses propriétés thermiques et mécaniques doivent être compatibles avec celles de l'électrolyte, notamment au niveau du coefficient d'expansion thermique.

Le matériau de cathode est généralement constitué de manganate de lanthane (LaMnO_3) dopé au strontium sous l'appellation « LSM ». Sa conductivité électronique et son activité catalytique sont élevées, par contre sa conductivité ionique est très faible, ce qui induit de fortes surtensions aux interfaces cathode/électrolyte. Pour améliorer cette propriété il peut être associé avec le matériau d'électrolyte YSZ.

On trouve également des cathodes LSC, utilisant du cobalt à la place du manganèse, ainsi que LSCF où une partie du cobalt est substituée par du fer ou bien encore les nickelates de lanthanides Ln_2NiO_4 ($\text{Ln} = \text{La}$ ou Pr) [26]. Ces cathodes, à base de lanthane ou lanthanide, sont souvent utilisées avec des électrolytes de type LSGM ou GDC. En effet, elles présentent une forte réactivité chimique avec YSZ en température, formant des couches isolantes à l'interface cathode/électrolyte telles que $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ou SrZrO_3 qui conduisent à une dégradation des performances. Par ailleurs, des couches intermédiaires en GDC peuvent être ajoutées entre ces matériaux de cathode et l'électrolyte YSZ, pour éviter ces phénomènes.

1.3.4.3 Anode

Tout comme la cathode, le matériau d'anode doit posséder une bonne conductivité électronique et permettre la diffusion des espèces gazeuses. De même, ses propriétés chimiques et thermomécaniques doivent être compatibles avec celles de l'électrolyte.

Ses propriétés de catalyse dépendent essentiellement du combustible utilisé. Dans l'optique de valoriser des gaz issus de la biomasse, qui contiennent de l' H_2 , du CO , du CO_2 , du CH_4 et divers contaminants, il est nécessaire que le matériau d'anode offre suffisamment de sites réactionnels pour les multiples réactions des différentes espèces présentes. La problématique devient alors complexe, car certaines réactions d'oxydation ou de reformage interne sont effectivement recherchées (cf. « 1.3.2.1 Réactions électrochimiques »).

D'autres réactions possibles, principalement le dépôt de carbone, doivent être évitées, car elles conduisent à une dégradation rapide des performances, allant jusqu'à une inhibition de l'anode et une modification structurelle irréversible :



La grande majorité des matériaux d'anode développés ces dernières années sont des CERMET associant une céramique (matériau d'électrolyte conducteur ionique) et un métal de transition (pour la conduction électronique et l'activité catalytique), généralement du nickel. Cette combinaison permet notamment de multiplier le nombre de points triples où ont lieu les réactions d'oxydation (figure 1-25).

On trouve également des matériaux dits « MIEC » qui associe à la fois une conductivité ionique et électrolyte, mais qui ont une activité catalytique assez faible ou encore des matériaux céramique-céramique (CERCER). Sont présentés ci-après les principaux matériaux d'anode utilisés ou disposant d'un fort intérêt.

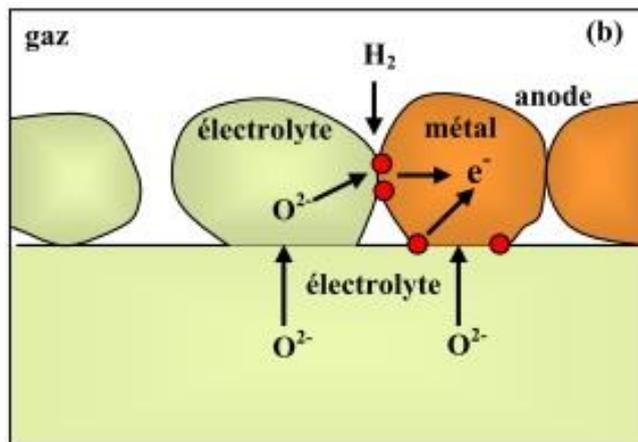


Figure 1-25 : Schématisation des points triples d'une anode de type CERMET [18]

- Ni-YSZ

Le cermet Ni-YSZ introduit pour la première fois en 1995 est aujourd'hui le matériau d'anode le plus utilisé. Le nickel a l'avantage d'être un très bon catalyseur de la réaction d'oxydation du dihydrogène et possède une conductivité électronique élevée. Par ailleurs un équilibre a dû être trouvé entre un coefficient d'expansion thermique différent de la zircone, des phénomènes d'agrégation du Ni à haute température et le caractère isolant électrique de YSZ. Ainsi les concentrations en nickel sont généralement comprises entre 40 et 60%vol [27].

Malheureusement le nickel favorise la formation de carbone, ce qui devient problématique lorsque le combustible utilisé contient du CO ou des hydrocarbures. Il est également très sensible à la présence d' H_2S . En effet, ce dernier se dissocie et le soufre est adsorbé à la surface de l'anode bloquant alors l'accès des sites réactionnels aux molécules du combustible. De plus sa toxicité nécessite des précautions particulières lors de sa mise en forme, ce qui peut représenter un frein lors de son développement à l'échelle industrielle.

- Ni-GDC

Le cermet Ni-GDC et plus généralement les anodes à base de cérium sont des matériaux d'anode de plus en plus étudiés notamment pour l'utilisation d'hydrocarbures. En effet, le cérium est reconnu pour avoir une activité catalytique élevée pour l'oxydation des hydrocarbures permettant de supprimer les phénomènes de déposition de carbone [28],[29].

Cependant, la conductivité électronique du cérium est insuffisante ; c'est pourquoi il est souvent associé au nickel, avec néanmoins les inconvénients de ce dernier.

- Cu/Cérium (Cu/GDC)

Le remplacement du nickel par le cuivre dans les cermets à base de cérium est donc une piste en fort développement, qui permettrait également d'abaisser la température des SOFC (IT-SOFC). Il a également été démontré que le cuivre est plus résistant au dépôt de carbone et également plus tolérant à la présence d'H₂S. Par ailleurs, le cuivre offre une meilleure conductivité électrique. Selon Shabana et al. [27], le cermet Cu/GDC est un excellent matériau d'anode pour les futures générations de piles SOFC basse température. Ce type d'anode semble également plus adapté à l'utilisation de gaz issus de la biomasse.

1.3.5 Mise en œuvre technologique

Les parties précédentes ont permis de décrire les principes théoriques du fonctionnement de la SOFC ainsi que les différents matériaux employés. Techniquement, il existe aujourd'hui plusieurs possibilités pour mettre en application ces principes électrochimiques. Dans un premier temps, il est important de faire la distinction entre une cellule SOFC unitaire constituée des trois couches principales (anode/électrolyte/cathode) et un module SOFC ou « stack » en anglais qui consiste en l'empilement de plusieurs cellules.

1.3.5.1 Classification des cellules

1.3.5.1.a Support mécanique

Les cellules SOFC peuvent être classées en fonction de l'élément support des différentes couches. On distingue trois configurations présentées sur la figure 1-26.

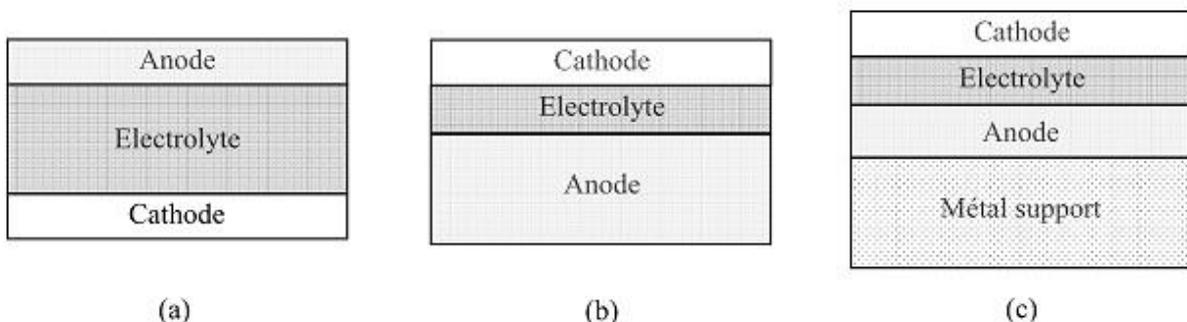


Figure 1-26 : Schématisation des supports mécaniques des cellules SOFC : a) Electrolyte, b) Anode, c) Métal

[19]

Les premières SOFC étaient constituées de cellules à électrolyte support dont l'épaisseur était de l'ordre 300 μm . Malgré une excellente tenue mécanique, cette configuration est de plus en plus délaissée en raison d'une perte ohmique importante, au profit des cellules à anode support. Ces dernières permettent, en effet, le dépôt d'une fine couche d'électrolyte assurant alors de meilleures performances malgré une diffusion des gaz plus limitée. Les cellules utilisant un quatrième matériau support, généralement métallique, font également l'objet de nombreuses recherches. Evidemment chaque configuration connaît des variantes, comme par exemple la technologie FlexCell développée par « NextTech Materials », qui met en œuvre une cellule à électrolyte support comportant des zones à forte épaisseur (permettant une meilleure tenue mécanique) et des zones à faible épaisseur (permettant une diminution de la chute ohmique) sous la forme d'alvéoles [30].

1.3.5.1.b Températures de fonctionnement

Il existe aujourd'hui trois catégories de cellules SOFC différenciées selon leur niveau de température de fonctionnement qui dépend essentiellement du matériau d'électrolyte utilisé (tableau 1-9).

La recherche sur les SOFC tend aujourd'hui vers la diminution des températures de fonctionnement, afin notamment de limiter les problèmes de tenue et de vieillissement prématuré des matériaux et également de diminuer les temps de démarrage.

Tableau 1-9 : Différents niveaux de température de fonctionnement des SOFC

Niveau	Température	Matériau d'électrolyte [30]
Haute	> 900°C	YSZ (électrolyte support)
Intermédiaire	600-900°C	YSZ (anode support) SSZ, LSGM
Basse	< 600°C	GDC, SDC

1.3.5.1.c Géométrie

On distingue deux grands types de géométrie pour les cellules SOFC.

- La géométrie tubulaire

Les différentes couches de la cellule forment un tube dans lequel circule le comburant (côté cathode). Le combustible circule lui à l'extérieur du tube (côté anode). Cette géométrie est la plus ancienne et est très connue pour les SOFC. Elle offre une facilité d'assemblage et d'étanchéité qui s'inspire des techniques employées dans les échangeurs de chaleur tubulaire. Cependant, elle pose des difficultés de réalisation et offre des densités de puissance plus faible comparées à la géométrie plane.

- La géométrie plane

Comme son nom l'indique ce type de cellules forment un plan, généralement rectangulaire ou circulaire. Elles sont de fabrication plus simple et offrent des densités de puissance plus élevées comparée à la géométrie tubulaire. L'arrivée du comburant et du carburant se fait sur les deux faces opposées et l'écoulement peut se dérouler de manière latérale ou radiale.

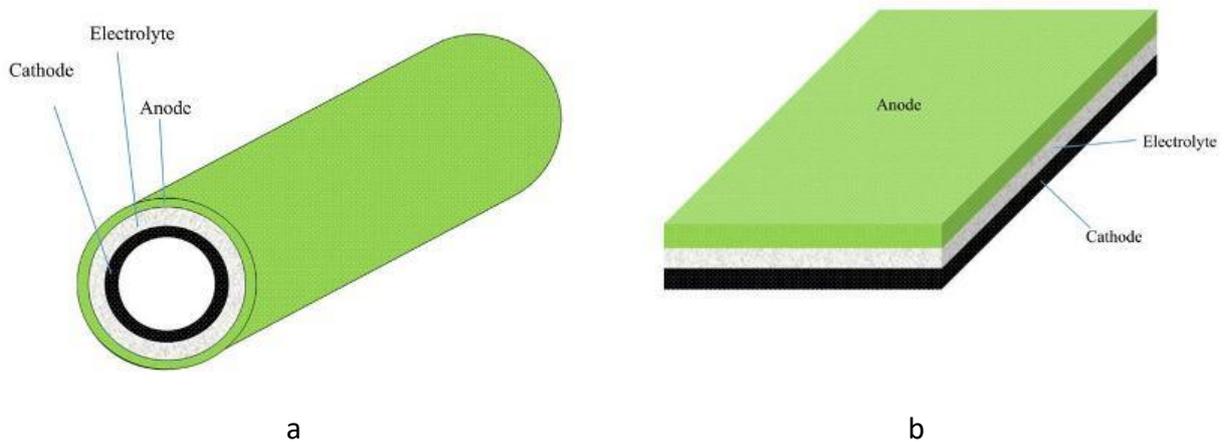


Figure 1-27 : Schématisation d'une cellule tubulaire (a) et plane (b) [30]

1.3.5.2 Les modules ou « stacks »



Figure 1-28 : Delphi GEN 4 SOFC Stack

La tension délivrée par une cellule élémentaire est de l'ordre de 1 V. Pour obtenir des tensions plus élevées et donc des systèmes de plus fortes puissances, plusieurs cellules SOFC peuvent être assemblées et connectées entre elles. Elles forment ainsi ce que l'on appelle un module SOFC ou un « stack » en anglais (figure 1-29), dont la tension et la puissance varient en fonction du nombre de cellules.

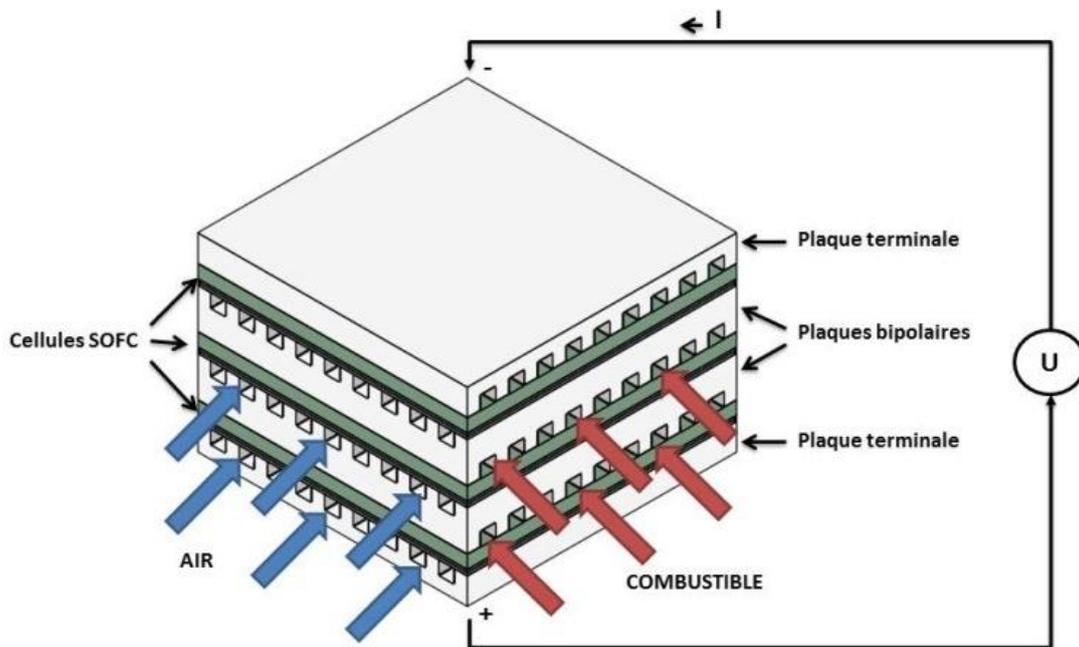


Figure 1-29 : Schématisation d'un stack SOFC

Entre chaque cellule est insérée une plaque d'interconnexion ou plaque bipolaire qui remplit plusieurs fonctions :

- Tenue mécanique
- Collecteur de courant
- Circulation des gaz
- Evacuation de la chaleur

1.4 L'association Gazéification/SOFC

Le contexte et les enjeux énergétiques de notre époque nous amènent, d'un côté, à réduire nos consommations d'énergie et, d'un autre côté, à rechercher et mettre au point des nouvelles techniques de production plus efficaces. A titre d'exemple, dans le secteur du bâtiment, les consommations de chaleur tendent à diminuer grâce à l'amélioration de l'isolation, inversant alors l'équilibre avec la consommation électrique qui devient prépondérante.

Aujourd'hui, pour des unités de petites et moyennes puissances (< 5 MWe), la cogénération par gazéification est essentiellement réalisée par une valorisation du gaz de synthèse en moteur à combustion interne, avec un rendement électrique global compris entre 20 et 25%. Substituer ce moteur à gaz par une pile à combustible est une solution d'avenir tout à fait pertinente qui offre un certain nombre d'atouts.

Comme il a été vu dans la partie 1.3, les piles à combustible basse température (PEMFC, AFC, PAFC) fonctionnent exclusivement avec de l' H_2 pur alors que les piles hautes températures, MCFC et SOFC, sont en mesure d'utiliser d'autres combustibles tel que les hydrocarbures légers (CH_4) ou le CO. Ce dernier agit en effet comme combustible pour les piles MCFC et SOFC alors qu'il est un poison pour les PEMFC, AFC et PAFC.

D'un point de vue mise en œuvre, les SOFC sont de loin plus avantageuses que les MCFC. Leur conception tout solide permet différentes configurations de Stack contrairement aux MCFC. Ces dernières connaissent par ailleurs des problèmes de corrosion liés à un électrolyte difficile à stabiliser. Enfin la nécessité d'injecter du CO_2 au niveau de la cathode augmente considérablement la complexité du système et donc son coût.

La SOFC est ainsi la meilleure candidate pour une association avec un procédé de gazéification de biomasse [31]. Les hautes températures de fonctionnement permettent une production de chaleur efficace ouvrant des possibilités pour des applications de cogénération, de chaleur industrielle (vapeur, huile chaude, etc.) et de cycles combinés. Aussi, un gaz de synthèse chaud en sortie du gazogène est un avantage pour la SOFC, contrairement à une application moteur à gaz où il s'agit d'un inconvénient. En effet, il est nécessaire de le refroidir pour limiter la taille du moteur. Cependant, cette association demande de lever un certain nombre de contraintes liées principalement à la qualité du gaz, nécessitant la mise en place d'un système de traitement du gaz à haute température.

1.4.1 Intérêts

La SOFC dispose de nombreux atouts comparés aux moteurs à gaz qui sont résumés dans le tableau ci-après.

Tableau 1-10 : SOFC VS Moteur à gaz

SOFC	Moteur à gaz
⊕ Haut rendement électrique > 50%	⊖ Bas rendement électrique < 35%
⊕ Rendement indépendant de la puissance	⊖ Rendement dépendant de la taille du moteur
⊕ Silencieuse	⊖ Nuisances sonores
⊕ Très peu d'émissions atmosphériques	⊖ Emissions atmosphériques (Nox, Dioxines, particules)
⊕ Haute modularité de la gamme de puissance (quelques watts à plusieurs mégawatts)	⊖ Gamme de puissance plus limitée
⊖ Nécessite un gaz de haute pureté	⊕ Moins de contraintes sur la qualité du gaz
⊖ Technologie en développement	⊕ Technologie fiable et maîtrisée

L'avantage essentiel de la SOFC pour la production d'énergie électrique, par rapport à un moteur thermique couplé à un alternateur, réside dans un rendement de conversion très élevé. Comme il a été vu dans la partie 1.3.3.2, le rendement théorique maximal d'une machine thermique est limité par le rendement de Carnot. En pratique, le rendement électrique est généralement bas, il ne dépasse pas les 40% pour les meilleures machines et est souvent proche de 35% pour les moteurs à combustion interne.

Les piles SOFC sont quant à elles capables d'atteindre des rendements électriques supérieurs à 50% voire 60% pour les meilleures. Aussi, comme il ne dépend pas de la puissance, le rendement ne varie pas entre un module de 1 kWe ou un module de 1 MWe contrairement au moteur à combustion interne.

Ainsi le rendement électrique global d'une unité de cogénération par gazéification pourrait doubler en valorisant le gaz de synthèse avec une pile SOFC. Il passerait de 20 à 25% pour les unités classiques d'aujourd'hui à plus de 40% avec une unité gazéification/SOFC.

Par ailleurs, la SOFC est un système statique qui n'induit aucune vibration, donc totalement silencieux, ce qui n'est absolument pas le cas d'un moteur à combustion interne qui nécessite, bien souvent, l'emploi d'un revêtement insonorisant sur les parois du local.

Concernant les émissions atmosphériques, les principaux éléments regardés pour des procédés de combustion sont les particules, le SO₂, les NO_x, les dioxines et furannes. Les particules et le soufre sont néfastes pour la pile SOFC et doivent donc être éliminées préalablement. Aussi la SOFC étant basée sur une oxydation électrochimique et non pas une combustion directe, la production des autres éléments polluants (Nox, dioxines, furannes) au sein de la pile est donc très limitée.

La pile SOFC couvre également une large gamme de puissance allant de quelques watts à plusieurs mégawatts, sans pour autant que le rendement électrique ne varie.

Cependant, la pile SOFC est encore une technologie en développement qui ne possède pas toute la maturité des moteurs à combustion interne. En effet, ces derniers disposent d'une technologie fiable et maîtrisée depuis une centaine d'années. Il existe également aujourd'hui un véritable réseau de maintenance qui rassure les industriels et les porteurs de projets.

Aussi la pile SOFC est plus contraignante vis-à-vis de la qualité de gaz de synthèse principalement sur le soufre et les particules.

1.4.2 Point clef : La qualité du gaz

La qualité du gaz de synthèse alimentant la pile SOFC est sans nul doute la condition de succès clef de l'association gazéification/SOFC. Selon la biomasse valorisée et la technologie de gazéification employée le gaz peut contenir divers contaminants pour la pile SOFC dans des proportions variables. Le développement et la fiabilité de ces installations passent alors par une qualité de gaz élevée, à travers l'utilisation d'une technologie de gazéification performante et un système de traitement du gaz efficace et peu coûteux. Ce dernier devra, par ailleurs, opérer sur un gaz à haute température, afin d'accroître l'efficacité énergétique de la chaîne et éviter les pertes thermiques.

Les parties qui vont suivre s'attachent à décrire les divers contaminants potentiellement présents dans le gaz et leurs effets sur le fonctionnement de la cellule, ainsi que les différentes techniques d'épuration.

1.4.2.1 Les contaminants et leur impact sur la SOFC

1.4.2.1.a *Les particules*

La taille des particules présentes dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse est comprise entre quelques centièmes de millimètres et quelques dixièmes de microns. Comme le montre la figure 1-30 présentée par P.V Aravind et W. de Jong [32], elles sont donc très petites et peuvent facilement obstruer les micros pores de l'anode, dégradant la surface active et les performances de la pile SOFC. En effet, le Pr. Hoffman et al. [33] ont observé lors d'un essai accidentel où des particules de charbon inférieures à 5-10 μm avaient atteint la surface de l'anode (Ni-GDC), que ces dernières engendraient une formation secondaire de carbone dans la structure interne de l'anode.

Par ailleurs, il a été démontré que les particules sont essentiellement constituées d'éléments carbonés. Ainsi, comme l'indiquent P.V Aravind et W. de Jong, il est possible que ces composés soient oxydés à la surface de l'anode ; cependant aucune expérimentation ne l'a étudié en détail.

En conclusion, les particules doivent être retirées jusqu'à des concentrations de quelques ppm, afin de protéger les cellules et améliorer leur durée de vie.

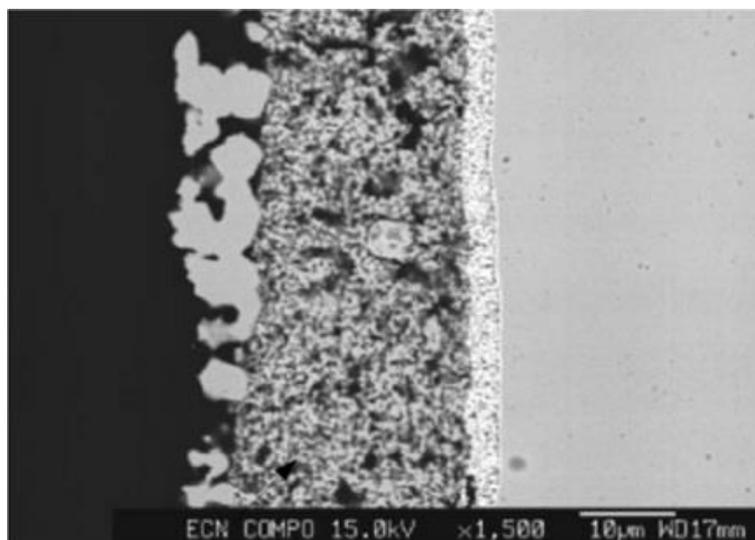


Figure 1-30 : Obstruction des pores de la surface active de l'anode [32]

1.4.2.1.b *Les goudrons*

La présence de goudrons est inévitable dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse et est souvent considérée comme « le » point négatif de ces procédés. En effet leur condensation provoque de sérieux problèmes techniques sur les équipements avants au réacteur, comme l'obstruction des canalisations, le blocage des organes mécaniques (vannes, ventilateurs) ou encore la détérioration des turbocompresseurs lorsque le gaz est valorisé en moteur. Ils sont également nuisibles pour l'image et la pollution olfactive associées à l'installation. Un gazogène non optimisé dégage ainsi une forte odeur désagréable liée à l'émission de gaz potentiellement toxiques pour la santé humaine. De plus, une grande partie des goudrons sont des composés aromatiques tels que les HAP et le benzène et connus pour leur forte toxicité pour l'homme. Le phénol est également nocif pour les bactéries des stations d'épuration. Par conséquent, le traitement des condensats est obligatoire, volumineux et onéreux.

Les goudrons sont donc très pénalisants pour la gazéification de la biomasse en termes d'image, d'espace, de simplicité et surtout de rentabilité.

Pour les applications gazéification-SOFC le point de vue est différent et le caractère négatif des goudrons est discutable. En premier lieu, le gaz de synthèse étant maintenu en température les problèmes techniques liés à leur condensation sont évités. La question qui se pose alors est de savoir comment réagissent les cellules SOFC en présence de goudrons qui sont en réalité, dans les conditions de température de la pile, des gaz hydrocarbonés.

Le principal risque identifié est le dépôt de carbone au niveau de l'anode, qui aura pour effet, de dégrader les performances de la cellule en diminuant la surface électrochimique active. Dans les cas extrêmes, le dépôt de carbone peut modifier la microstructure de la cellule de manière irréversible, jusqu'à créer des microfissures au niveau de l'électrolyte [34]. Par ailleurs, ce phénomène dépend d'une multitude de paramètres : le type d'anode (Ni/YSZ, Ni/GDC, Ni/ScZ), les conditions de températures, la composition des goudrons, la teneur en vapeur d'eau du gaz et surtout la densité de courant. Il a notamment été démontré thermodynamiquement par D. Singh et Al. [35] que le dépôt de carbone diminuait avec l'augmentation de la densité de courant jusqu'à être évité à partir d'une certaine valeur de courant. Une teneur en vapeur d'eau haute, de l'ordre de deux à trois fois la teneur en carbone [36] est également un levier permettant d'abaisser le

taux de dépôt de carbone, tout comme une température comprise entre 800 et 1000°C qui semble être optimale pour limiter le phénomène.

Ainsi, comme l'énoncent P.V. Aravind et W. de Jong [32] il est possible, s'il l'on se place dans des conditions opératoires idéales et en utilisant des cellules adaptées, que les goudrons n'aient aucun effet sur le fonctionnement de pile. Encore mieux, ils pourraient être reformés et oxydés participant ainsi à la production d'électricité. Une dizaine de travaux étudiant ces phénomènes ont été recensés par M. Liu et P.V Aravind [28] et sont présentés dans le tableau 1-11.

La plupart des études ont été réalisées en utilisant des composés modèles, principalement du Toluène et du Naphtalène, qui peut s'expliquer par les difficultés de reproduction de goudrons représentatifs en laboratoire. Les anodes utilisées sont souvent des Ni/YSZ et Ni/GDC avec des résultats favorables pour celles utilisant du Gadolinium qui sont, effectivement, moins sujettes à la déposition de carbone. Par ailleurs, la plupart des essais ont été réalisés sur de courtes périodes, ce qui ne permet pas de conclure sur l'effet à long terme des goudrons. Enfin, lorsque les cellules SOFC sont alimentées avec du gaz contenant de vrais goudrons, il est nécessaire d'ajouter un taux non négligeable de vapeur d'eau pour faciliter le reformage et éviter toutes détériorations, au détriment du rendement électrique.

Malgré leur nombre limité, ces résultats sont globalement encourageants et montrent qu'en maîtrisant les conditions opératoires et en élaborant des matériaux d'anode adaptés, il sera possible de limiter voir de supprimer l'impact négatif des goudrons pour les applications gazéification/SOFC. Des efforts de recherches sont encore nécessaires et au regard du niveau actuel des connaissances il est préférable, selon P.V. Aravind et W. de Jong [32], d'abaisser le taux de goudrons à quelques ppm, afin d'assurer une durée de vie acceptable des stacks SOFC couplés à une unité de gazéification.

Tableau 1-11 : Résumé des dernières études portant sur l'effets des goudrons sur les SOFC [28]

Goudrons	Gaz	Anode	Température	Densité de courant	Travaux/Observations	Réf.
Réels > 10 g .Nm ⁻³	Réel Lit fluidisé Bois	Ni/GDC	850°C	130 mA.cm ⁻²	Aucune modification des performances La haute teneur en vapeur d'eau favorise le reformage des goudrons	[37]
Toluène Réels	H ₂ /H ₂ O/N ₂	Matériaux Ni/YSZ Ni/GDC	765°C	Aucune	Les goudrons légers (Toluène) sont plus réactifs au dépôt de carbone et surestiment l'impact des goudrons s'ils sont pris comme modèle	[38]
Toluène, Naphtalène Phénanthrène and Pyrène	H ₂ /CO ₂ /CH ₄ H ₂ O/N ₂	Ni/GDC	850°C	105 mA.cm ⁻²	Plusieurs modèles de goudrons ont été évalués	[39]
Mélange Décane, Toluène, Naphta	-	Cu/ceria/YSZ	700-800°C	0-800 mA.cm ⁻²	Formation de HAP ⁵ au-dessus de 700°C qui désactiverait l'anode	[40]
Naphtalène (100ppm)	H ₂ /H ₂ O/N ₂	Ni/GDC	750, 850°C	0	Quelques ppm de Naphtalène n'impactent pas le fonctionnement si le gaz contient de la vapeur d'eau	[41]
Benzène (15 g .Nm ⁻³)	H ₂ /H ₂ O/N ₂	Ni/YSZ Ni/GDC	765°C	0-350 mA.cm ⁻²	Les anodes Ni/GDC sont plus résistantes au phénomène de déposition de carbone que les Ni/YSZ	[36]
Toluène	Syngas reconstitué	Ni/YSZ	800°C	0-200 mA.cm ⁻²	Evaluation de l'influence des conditions opératoires sur la déposition de carbone	[42]
Toluène	Syngas reconstitué	Ni/YSZ	700-900°C	0-300 mA.cm ⁻²	Les deux études suggèrent que sous des conditions opératoires favorables le Toluène, donc les goudrons, peuvent être reformés	[43]
Toluène	H ₂ /H ₂ O/N ₂	Ni/ScSZ	800°C	500 mA.cm ⁻²	Etude des mécanismes de dégradation liée à la déposition de carbone. Un seuil de tolérance de 3g.Nm ⁻³ a été trouvé.	[44]
Naphtalène (2032 ppm)	Syngas reconstitué	Ni/GDC	800,900°C	0-200 mA.cm ⁻²	La présence du naphtalène inhibe le reformage du méthane (compétition entre les réactions)	[45]
Benzène	Syngas reconstitué	Matériaux Ni/GDC	765°C	Aucune	Etude des interactions entre les composants du gaz de synthèse	[46]

⁵ HAP : Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

1.4.2.1.c *Les composés soufrés*

La présence de composés soufrés dans le gaz de synthèse dépend essentiellement de la teneur initiale en soufre de la biomasse. Le bois en contient généralement peu, moins de 0,1%_m et la biomasse issue de l'agriculture telles que les pailles de céréales ou encore les déjections avicoles peuvent atteindre jusqu'à 0,4%_m.

L'atmosphère réductrice de la gazéification génère des composés soufrés principalement sous forme de sulfure d'hydrogène H₂S en présence d'une faible proportion (3 à 10%) de sulfure de carbone COS et de CS₂.

La réaction majoritaire résulte de l'action de l'hydrogène sur le soufre organique, contenu dans la charge :

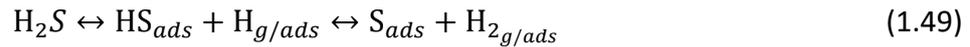


Comme indiqué par O. Megret et L. Bequet dans l'étude Record [47], le taux de conversion des espèces soufrées en gaz est une fonction croissante de la température. Entre 700 et 1100°C, de 30 à 50% du soufre contenu dans la biomasse est converti en H₂S et COS gazeux, tandis qu'à 1400°C, c'est 100%. Dans ce mélange de gaz, H₂S est le constituant majoritaire. A 1100°C, l'H₂S représente 85% des constituants soufrés dans le gaz. Cette proportion passe à 95% à 1400°C. Par contre, en dessous de 700°C, le soufre du combustible se recombine en phase solide avec les métaux présents (FeS, ZnS, MnS, PbS, Ni₃S₂, Cu₂S, etc.) à travers les mêmes mécanismes utilisés dans les techniques de traitement du gaz.

La teneur en H₂S du gaz de synthèse peut aller jusqu'à une centaine de ppm selon la nature de la biomasse et les conditions opératoires [48].

L'impact de l'H₂S sur les performances des cellules SOFC a été largement étudié [49]. Il s'agit d'un véritable poison pour les anodes contenant du nickel, soit la majorité des cellules SOFC d'aujourd'hui. D'après la littérature [49], la cause de la dégradation peut être attribuée à deux phénomènes principaux :

- une forte adsorption physique de l'H₂S (réaction (1.49)) à la surface active de l'anode réduisant donc cette dernière pour les réactions électrochimiques,
- une sulfuration du matériau d'anode impliquant une baisse de son activité catalytique, de sa conductivité et de sa stabilité (réactions (1.50) et (1.51)).



Ainsi, comme l'illustre la figure 1-31, les atomes de soufre bloquent les sites réactionnels et peuvent dans certains cas modifier la microstructure de l'anode de manière irréversible.

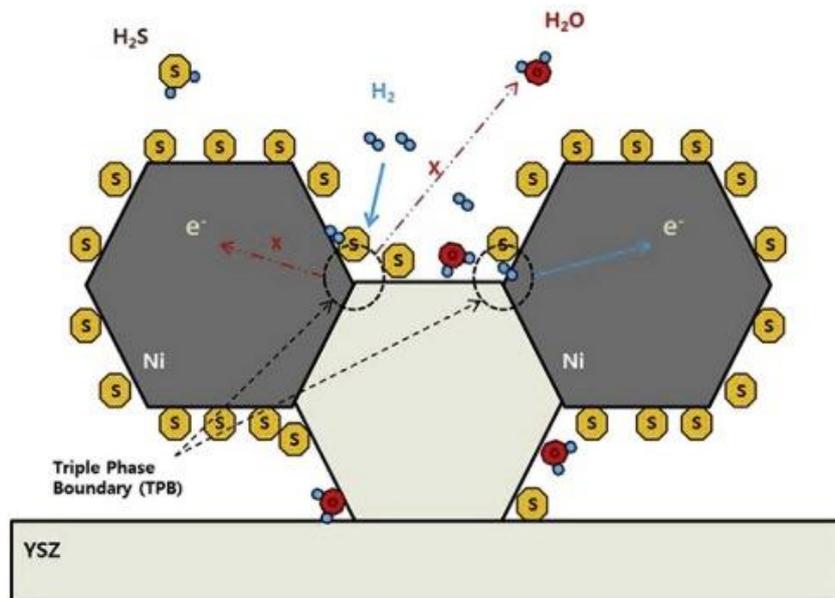


Figure 1-31 : Principe de l'empoisonnement au soufre d'une anode Ni/YSZ [50]

Les seuils de tolérance des SOFC au soufre varient selon la composition du gaz combustible, selon les conditions opératoires et selon les matériaux de la cellule. Celles à anode Ni/YSZ sont notamment très sensibles et la présence d'un seul ppmv d'H₂S suffit à dégrader la tension de la cellule. Selon plusieurs études, ces effets sont réversibles et la cellule peut retrouver ses performances dès que l'H₂S est retiré du gaz. Ce caractère réversible a été observé par Norheim et al. [51] pour des concentrations allant jusqu'à 100 ppmv. En fait, comme le suggère Rasmussen et Hagen [52] la cellule retrouve ses performances grâce à la désorption du soufre due aux réactions suivantes :



Ainsi un fonctionnement sous de fortes densités de courant génère un flux d'ion O^{2-} important favorisant l'oxydation du soufre. Par ailleurs, selon P.V. Aravind et W. de Jong [32], les anodes de type Ni/GDC seraient relativement plus tolérantes à la présence d' H_2S que les anodes Ni/YSZ. Aussi de nouveaux matériaux de cellules sont actuellement à l'étude pour accroître la tolérance au soufre [53]–[57].

1.4.2.1.d *Autres contaminants*

D'autres contaminants, potentiellement présents dans le gaz de synthèse peuvent également nuire au bon fonctionnement de la SOFC. Leur impact a cependant été moins étudié dans la littérature.

Parmi ces contaminants on trouve l'acide chlorhydrique (HCl) qui peut se former lors de la gazéification de la biomasse si cette dernière possède un taux de chlore important. Cependant la mesure de la teneur en HCl du gaz de synthèse est rarement mesurée. Elle peut varier de quelques ppmv à une centaine [32]. Les rares études expérimentales recensées par P.V. Aravind et W. de Jong ont montré que le fonctionnement de la cellule SOFC ne semblait pas sensible à l'HCl pour des concentrations allant de 10 à 150 ppmv. Il est par ailleurs préconisé d'abaisser cette teneur à quelques ppmv car sur le long terme l'HCl peut réagir avec le nickel et causer des problèmes de corrosion.

Les métaux alcalins, tels que le potassium ou le silicium présents dans les cendres de la biomasse, peuvent s'évaporer au cours du processus de gazéification et se retrouver dans le gaz. En effet leur température d'évaporation est de l'ordre de 700°C. Cependant aucune étude expérimentale dédiée sur l'effet de ces composés sur les performances de la cellule SOFC n'a été recensée par P.V. Aravind et W. de Jong. Par mesure de précaution, il est préférable de réduire leur concentration à quelques ppmv.

1.4.2.2 Résumé des seuils de tolérances

Le tableau ci-dessous résume les seuils de tolérances des cellules SOFC standards (Ni/YSZ) ainsi que les effets constatés. Les seuils imposés par les moteurs à gaz et turbines à gaz sont également présentés.

Tableau 1-12 : Seuils de tolérances de la SOFC aux contaminants

	SOFC [32]	Moteur gaz [47]	Turbines gaz [47]	Impacts sur la SOFC
Particules <i>mg/Nm³</i>	< 1	< 50	< 30	Obstruction des pores
Taille particules <i>μm</i>	< 1	< 10	< 5	
Goudrons <i>mg/Nm³</i>	10 à 500	< 50	< 5	Déposition de carbone
H₂S, COS <i>mg/Nm³</i>	< 2	< 100	< 1	Inhibition de l'anode
HCl <i>mg/Nm³</i>	< 10	< 10	< 1	Corrosion
Alcalins <i>mg/Nm³</i>	< 1	< 1	< 1	Corrosion

On remarquera que les SOFC sont finalement plus tolérantes aux goudrons que les moteurs à gaz et turbines à vapeur. Ce point leur confère un avantage de poids et peut permettre de renverser l'image négative attribuée par certains aux procédés de gazéification liés à la production de goudrons. En revanche, elles sont beaucoup plus sensibles à la présence de particules et de composés soufrés qui nécessiteront obligatoirement un système de traitement efficace.

1.4.2.3 Techniques d'épuration à haute température

On appelle traitement à chaud le traitement d'un gaz dont la température est comprise entre 260°C et 900°C [58]. La filtration à haute température est délicate, elle peut engendrer sur les éléments de filtration des problèmes mécaniques, et de stabilité chimique et thermique des matériaux utilisés.

Toutefois, O. Megret et L. Bequet [47] soulignent l'intérêt du traitement des gaz à chaud (HGC : Hot Gas Cleaning) directement en sortie de l'unité de gazéification. Le traitement à chaud permet selon les auteurs de réduire les pertes thermiques liées au refroidissement du gaz, et d'éviter l'utilisation de récupérateurs de chaleur qui sont coûteux et seraient soumis à des conditions de fonctionnement sévères (atmosphère réductrice, corrosion, encrassement, etc.).

Considérant ces bénéfices, les parties suivantes porteront uniquement sur les techniques de traitement à haute température qui entrent pleinement dans l'optique d'amélioration de l'efficacité énergétique d'un système gazéification/SOFC.

1.4.2.3.a Les particules

Il existe plusieurs techniques déjà éprouvées pour éliminer les particules d'un gaz chaud.

- Les cyclones

De par leur simplicité et leur robustesse, les filtres cyclones sont certainement les plus répandus. Leur principe utilise la force centrifuge pour séparer les particules du flux de gaz mis en rotation et permet ainsi un fonctionnement en continu. Il peut facilement s'adapter aux applications à haute température en utilisant un matériau de fabrication adapté (acier généralement). Son efficacité peut atteindre plus de 90% pour des tailles de particules de plusieurs dizaines de microns et cela même pour des concentrations élevées. En revanche dès que la taille des particules diminue en dessous de 10 microns son efficacité décroît.

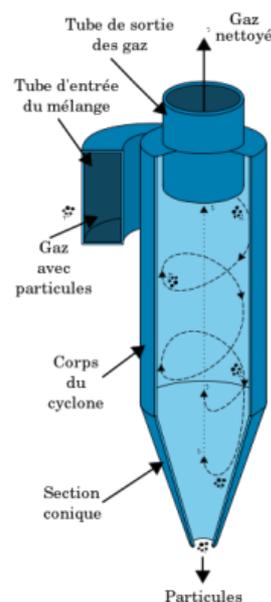


Figure 1-32 : Filtre cyclone (Wikipédia)

- Les filtres électrostatiques

Les filtres électrostatiques utilisent l'attraction magnétique. En les traversant les particules sont chargées électriquement grâce à un champ ionisant puis attirées sur des plaques collectrices de polarité inverse. Leur efficacité atteint 99% et ils peuvent capter des particules de l'ordre du 100^{ème} de micron. Leur température de fonctionnement est limitée par le système de nettoyage des plaques. Si ce dernier est mécanique la température peut atteindre 500°C, alors que s'il utilise un lavage à l'eau elle ne peut dépasser 65°C [32]. Ces systèmes sont par ailleurs onéreux en termes d'investissement et de coûts d'exploitation, ce qui les rend peu adaptés à l'application gazéification/SOFC de petite puissance.

- Les filtres barrières

Les filtres barrières consistent simplement à faire passer le gaz à travers un média poreux dont la taille des pores est suffisamment petite pour piéger les particules. Il existe plusieurs technologies tels que les filtres à lit granulaire (lit de sable, charbon actif, etc.), les filtres à manche ou les filtres à média rigide (métallique ou céramique). Selon la taille des pores, les particules inférieures au micron peuvent être captées avec des efficacités supérieures à 99%. Par ailleurs, plus leur taille diminue et plus les pertes de charge augmentent. Les filtres à lit granulaire et les filtres rigides sont les plus adaptés pour les applications à haute température. Les premiers sont peu onéreux mais induisent une gestion et une élimination du média pollué qui les rendent rarement employés dans les installations de grande échelle. Les filtres rigides quant à eux, telles que les bougies céramiques, sont fréquemment utilisés dans les installations de grande taille mais très peu dans les petites unités de par leur coût de fonctionnement. Des catalyseurs peuvent également être incorporés permettant ainsi une double épuration du gaz (craquage des goudrons, éliminations des composés soufrés, augmentation de la teneur en H₂, etc.) [32].

1.4.2.3.b *Les goudrons*

P.V. Aravind et W. de Jong [32] distinguent deux types de méthodes pour éliminer les goudrons : les méthodes non catalytiques et les méthodes catalytiques. Les méthodes non catalytiques concernent essentiellement les réacteurs de craquage thermique. Ces derniers consistent à chauffer le gaz à des températures supérieures à 1000°C suffisamment longtemps, soit en brûlant une partie (oxydation partielle), soit en utilisant une source externe d'énergie (gaz naturel, torche plasma). Ils sont efficaces pour les fortes teneurs en goudrons mais induisent une consommation d'énergie élevée qui dégrade le rendement global du procédé.

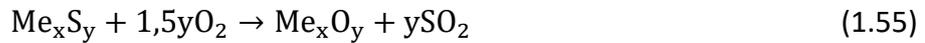
Les méthodes catalytiques offrent l'avantage de demander très peu d'énergie supplémentaire, l'objectif étant de favoriser des réactions de reformage, de façon à convertir les hydrocarbures en CO et en H₂ à l'aide d'un catalyseur adapté. Ce dernier est généralement placé dans un réacteur dédié (traitement ex-situ) ou bien incorporé comme on l'a vu dans les filtres à particules, mais il peut aussi être directement intégré dans les réacteurs à lit fluidisé (traitement in-situ). Tout comme les matériaux d'anode d'une pile SOFC, les catalyseurs employés induisent des seuils de tolérance aux contaminants présents dans le gaz, notamment les particules et les composés soufrés. Ils doivent également être résistants à la déposition de carbone et à la température. Parmi les catalyseurs employés on trouve des minéraux naturels (Dolomite, Olivine, Bauxite) ou des matériaux synthétisés tels que les oxydes métalliques à base de nickel ou de fer. Le charbon permettrait également de réduire significativement la teneur en goudrons. A la différence d'un catalyseur classique, le carbone présent serait consommé par des réactions similaires à celles opérant à l'intérieur du réacteur de gazéification. La publication de P.V. Aravind et W. de Jong [32] offre une description complète de ces méthodes de traitement catalytique.

1.4.2.3.c *Les composés soufrés*

La meilleure méthode selon P.V. Aravind et W. de Jong [32] pour éliminer à haute température les composés soufrés, et principalement l'H₂S, repose sur l'adsorption par oxydes métalliques selon la réaction (1.54). Cette méthode est réalisée dans un réacteur distinct établi sous la forme d'un lit granulaire ou d'un filtre poreux rigide.



Cette technique permet selon l'adsorbant utilisé de réduire une concentration d'H₂S de 200 à 300 ppmv à moins de 1 ppmv. Par ailleurs, une fois saturé, l'adsorbant peut facilement être régénéré par ré-oxydation du métal formant alors du dioxyde de soufre :

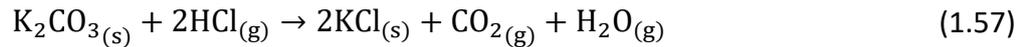
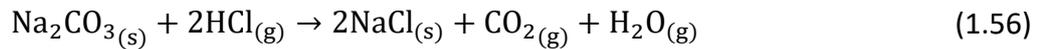


Comme le souligne X. Meng et Al. [48], de nombreux oxydes métalliques peuvent être employés pour la désulfuration du gaz de synthèse à haute température. Chacun possède ses avantages et inconvénients et beaucoup d'études portent sur le sujet. La combinaison de plusieurs métaux, de façon à profiter des propriétés bénéfiques de chacun, semble être une solution prometteuse. Cependant, l'élaboration de ces matériaux, non trouvés à l'état naturel, engendre des coûts de production pouvant impacter négativement la rentabilité de l'unité de purification du gaz.

L'oxyde de zinc (ZnO) pur ou combiné à d'autres éléments est de loin l'adsorbant le plus utilisé pour la désulfuration à haute température. Utilisé pur, la température est limitée à 600°C car au-delà le zinc s'évapore. Les oxydes de cuivre sont en théorie plus efficaces que ZnO et peuvent réduire l'H₂S à des concentrations inférieures au ppmv. Cependant, CuO est très sensible à l'atmosphère réductrice du gaz de synthèse et se réduit sous la forme cuivre en présence d'H₂ et de CO diminuant alors sa capacité d'adsorption. Les oxydes de fer font partie également des candidats intéressants même si leur capacité d'adsorption est plus faible que les oxydes de zinc ou de cuivre. Cependant ils sont abondants, peu coûteux et offrent une facilité de régénération plus élevée que les autres métaux.

1.4.2.3.d *Autres contaminants*

Parmi les autres contaminants l'HCl peut être retiré du gaz par des techniques d'adsorption à l'aide d'un réacteur dédié également. Les adsorbants sont principalement composés de carbonate de sodium ou de potassium qui permettent d'atteindre des concentrations en HCl de l'ordre du ppmv. Les réactions sont décrites ci-après.



Selon les études recensées par P.V. Aravind et W. de Jong [32], il est préconisé de ne pas dépasser une température de 600°C, pour éviter des émissions de chlorures de sodium ou de potassium qui pourraient nuire au fonctionnement des équipements aval.

Concernant les métaux alcalins, une première méthode consiste simplement à refroidir le gaz en dessous de 550-600°C, au niveau d'un filtre à particules par exemple, de façon à les condenser. Seulement il ne sera pas possible d'atteindre des concentrations inférieures au ppmv. Pour descendre en dessous de ce seuil un réacteur à adsorption sur lit d'alumine activée ou de bauxite sera nécessaire [32].

1.4.3 Projets existants

A notre connaissance, il n'existe pas encore aujourd'hui d'installation industrielle associant la gazéification et une pile SOFC. Les raisons se trouvent essentiellement dans le manque de maturité de la technologie SOFC, associé à des coûts de production élevés, et dans un faible nombre de retours d'expériences sur la faisabilité technique d'une telle association. Ce dernier point justifie alors tout l'intérêt des travaux menés dans le cadre de cette thèse.

Cependant, dans la littérature on recense un certain nombre d'études expérimentales associées le plus souvent à des projets de recherches. Ces derniers portent sur un ou plusieurs aspects de l'association de la gazéification avec une pile SOFC. Quelques projets sont cités ci-après.

- Hutton et al. (2002-2007) [59], qui ont développé, au sein du centre de recherches sur l'énergie et l'environnement de l'université du Dakota, un procédé intégrant thermiquement une SOFC avec un réacteur de gazéification à lit fixe stratifié avec l'injection d'air et de la biomasse par le haut. La particularité de leur réacteur est qu'il peut fonctionner avec différents facteurs d'air en partant de zéro (apport de chaleur nécessaire). La chaleur est fournie de manière externe, au départ par un brûleur extérieur, puis ensuite par la combustion du flux de gaz résiduel sortant de la SOFC d'où le terme « d'intégration thermique ». Les teneurs en goudrons mesurées vont de 9,9 à 234 mg.m⁻³ avec des plaquettes de bois tandis que la teneur en H₂S est inférieure à 30 ppmv. Des cellules SOFC unitaires et un stack de 100 watt fournis par « Ceramatec » ont été testés avec un gaz reconstitué (différentes compositions) et avec le gaz issu de leur réacteur, aboutissant à chaque fois à un fonctionnement stable avec cependant une baisse des performances de 15% et 22% par rapport à de l'hydrogène pur. La composition du gaz testé était en moyenne de 23%_{vol} en CO, 25%_{vol} en H₂, 13%_{vol} en CO₂, 3%_{vol} en CH₄ et 36%_{vol} en N₂. Il a également été montré à travers des essais réalisés avec du gaz de synthèse reconstitué que le seuil de tolérance aux goudrons des cellules SOFC était de l'ordre de 1%_{vol}. Les goudrons simulés au cours de ces essais étaient un mélange de 65% de toluène, 20% de naphthalène, 10% de phénol et 5% de pyrène.
- Le projet BioSOFC (2003-2007) [60], qui a été coordonné par l'Université en Sciences et Technologies de Norvège (NTNU) en collaboration avec l'Université Technique de Vienne et des partenaires industriels comme « Repotec », « Biomassekraftwerk Güssing GmbH » et « Prototec ». Le but du projet était de faire la démonstration du couplage entre un réacteur de gazéification à la vapeur d'eau à lit fluidisé (installation de Güssing en Autriche) et une pile SOFC de 5 kWe, en utilisant un système de traitement du gaz à haute température. Ce dernier a apporté des résultats concluant sur l'élimination des particules et de l'H₂S à une température de 550°C, pour éviter la condensation des goudrons (1 à 2 g/Nm³) [61]. Les particules étaient retirées à l'aide d'un filtre à lit panneau (« Panel Bed Filter »), tandis que l'H₂S était traité par un lit adsorbant à oxydes de zinc. Malheureusement suite à un problème de court-circuit sur le stack SOFC fourni par la société Prototec, le projet n'a pu aboutir à des résultats concluants sur le couplage gazéification/SOFC.

- Le projet européen « BIOCELLUS » (2004-2007) [62] qui a regroupé près de 17 partenaires à travers l'Europe. La démarche suivie au cours de ce projet était de tester des cellules SOFC directement avec du gaz réel issu de la gazéification de bois et d'observer les dégradations causées par les différents contaminants présents, afin de déterminer les seuils de tolérance. Pour cela un banc de test mobile a été conçu et fabriqué de façon à pouvoir tester les cellules sur différents sites de gazéification. Parmi les réacteurs de gazéification mis à contribution, on trouve le procédé étagé Viking de l'université technique danoise (DTU), le procédé lit fixe co-courant de l'université de technologie de Graz (TUG), le procédé lit fluidisé dense (BioHPR) de l'université technique de Munich (TUM) et le procédé lit fluidisé circulant de l'université de Delft (TUD). Les tests menés avaient une durée comprise entre 2 et 160h. Une des principales conclusions du projet est que les cellules SOFC planes à électrolyte Ni-GDC sont capables de fonctionner convenablement avec un gaz à haute teneur en goudrons ($> 10 \text{ g/Nm}^3$) à condition d'éliminer l' H_2S et les particules. En effet aucun dépôt de carbone ni de dégradation structurelle n'ont été observés au microscope [31], [33], [62].
- Le projet "High efficiency power production from biomass and waste, proof of concept" (2008) [63], a été réalisé par l'ECN (Energy Research Center of Netherlands) en coopération avec TechnoInvent. L'objectif du projet était, en menant des tests sur gaz réel, de prouver le concept du couplage gazéification/SOFC et de mesurer le rendement électrique global du système. Pour cela le réacteur de gazéification à deux étages Pyromaat de l'ECN a été utilisé, pour produire du gaz à partir de bois de saule et de « Rofire » (granulés de déchets de papier). Il s'agit d'un réacteur constitué d'une vis de pyrolyse (550°C) à chauffage externe (brûleur auxiliaire) suivie d'un « tar cracker », qui permet le craquage thermique des goudrons contenus dans les gaz de pyrolyse en les chauffants à 1300°C à l'aide d'un brûleur méthane/oxygène. Il s'agit donc, en réalité, plutôt d'un procédé de pyrolyse que d'un procédé de gazéification tel que défini dans la partie 1.2. Le gaz ainsi produit est ensuite épuré à $250\text{-}300^\circ\text{C}$ à l'aide de bougies céramiques pour les particules, d'un filtre à oxydes de sodium (Na_2O) pour le chlore et d'oxydes de zinc (ZnO) pour le soufre. Les tests ont été menés sur plusieurs Stack SOFC de 5 à 30 cellules (350 W) fournis par Sulzer HEXIS. La durée des tests a été au total de 250 h avec un « fuel utilization » compris entre 60 et 65%. La composition du gaz testé était en moyenne sur sec de 30%_{vol} en CO , 40%_{vol} en H_2 et 30%_{vol} en CO_2 avec un taux d'humidité sur brut de 40%_{vol}. Les performances obtenues

avec le gaz réel étaient comparables à celles d'un gaz reconstitué sans qu'aucun signe de dégradation accélérée n'ait été observé. Le rendement électrique net obtenu par une analyse globale du système était seulement de 17%. Il s'explique principalement par un rendement de gazéification faible, lié à une part importante d'énergie contenue dans le charbon résiduel (27%), par une perte thermique sur le « Tar cracker », ainsi qu'à un « Fuel Utilization » de 60%. En augmentant le « Fuel Utilization à 80% » et en gazéifiant le charbon à la vapeur d'eau, les auteurs estiment que le rendement électrique net pourrait atteindre 37%.

- Le projet européen « UNIQUE » [31], [64], qui s'est terminé en 2013 et qui regroupait une dizaine d'universités à travers l'Europe. Le projet portait essentiellement sur l'étude d'un système de traitement des gaz à haute température intégré à un réacteur à lit fluidisé. Le principe était basé sur l'ajout de différents catalyseurs directement dans l'enceinte du réacteur de gazéification ayant pour but de diminuer la teneur en goudrons, en H₂S et HCl du gaz de synthèse produit. Une partie du projet concernait également l'alimentation d'une pile SOFC avec du gaz issu de la gazéification de la biomasse. Pour cela, un banc de test a été mis en place et testé dans un premier temps à « Institute of Power Engineering » (Pologne) avec du gaz comprimé en bouteille provenant de l'installation de gazéification de Güssing (Autriche). Il a ensuite été testé avec succès sur l'unité de gazéification pilote de 10 kW_{th} du centre de recherche ENEA (Italie) puis à Güssing pendant 26h, sans que des dégradations majeures n'aient été observées, à condition d'avoir un taux d'humidification du gaz suffisant pour éviter le dépôt de carbone sur les collecteurs de courant. Il a notamment été montré que les performances de la pile SOFC étaient aussi bonnes voire meilleures, qu'avec un combustible de référence constitué de 50% d'H₂ et 50% de N₂. Des études expérimentales ont aussi été réalisées sur l'influence de l'H₂S et de l'HCl sur des cellules SOFC à 750 et 800°C, montrant une dégradation significative de la tension de la cellule dès que la teneur en H₂S dépassait 1 ppmv. Concernant l'HCl aucune influence majeure n'a été observée sur les performances de la cellule pour des concentrations allant de 1 à 10 ppmv à 750°C.

▪ Nagel et al [65] qui ont développé entre 2000 et 2007 au sein de l'institut Paul Scherrer en Suisse un réacteur de gazéification à contre-courant à l'échelle du laboratoire, en vue de le coupler à un Stack SOFC de 1 kWe fourni par HEXIS. Le réacteur de gazéification produit un gaz fortement chargé en particules et goudrons. Il est donc épuré en sortie à l'aide d'un cyclone, puis les goudrons sont crackés à l'aide d'un réacteur à oxydation catalytique partielle (CPO). L' H_2S quant à lui est retiré à l'aide d'un lit adsorbant à oxyde zinc fonctionnant à 400°C . Plusieurs tests ont été réalisés avec une durée maximale de 28h. La composition du gaz testé était en moyenne de 5 à 10%_{vol} en CO, 10 à 15%_{vol} en H_2 , 10 à 15%_{vol} en CO_2 , 1 à 2%_{vol} en CH_4 et 60 à 70%_{vol} en N_2 . Il a été montré que le dépôt de carbone est évitable en se positionnant dans les bonnes conditions opératoires alors que la présence de cendres a posé plus de problèmes. Comparé à un fonctionnement 100% CH_4 , le Stack SOFC a délivré approximativement 40% de courant électrique en moins. Des essais ont également été menés sur les seuils de tolérance de la SOFC aux goudrons, avec un mélange constitué de benzène (63%_m), de toluène (9,5%_m) et de naphthalène (27,5%_m) dilué dans du H_2 humidifié à un taux de 240 g.Nm^{-3} . La particularité de ces essais était que le Stack n'était pas connecté électriquement et que seule l'activité catalytique de l'anode en nickel a été étudiée. Il en résulte, après analyse des gaz en sortie, que l'anode catalyse la conversion des goudrons en H_2 et CO selon les réactions de « Water gas shift » et de « Steam Reforming » [66].

Ces différents exemples d'applications témoignent des d'efforts déjà menés pour associer les procédés de gazéification avec la technologie SOFC. Les résultats obtenus sont très prometteurs et ont permis, pour certains, de prouver le fonctionnement. Différents procédés de gazéification (co-courant, contre-courant, lit fluidisé, étagé) donnant des compositions de gaz variées ont été testés. La présence de goudrons dans le gaz sous certaines conditions opératoires ne semble pas poser de difficultés de fonctionnement alors que les particules et l' H_2S sont systématiquement retirés. Le traitement des gaz se fait essentiellement à haute température et l' H_2S est généralement éliminé avec des techniques commerciales (adsorbant ZnO) qui peuvent impacter le coût d'une future installation industrielle.

Par ailleurs, les publications associées montrent la complexité des bancs de tests et des expérimentations menées, ce qui rend les tests d'endurance difficiles et allonge la durée des projets sur plusieurs années.

Il existe également dans la littérature un bon nombre d'études portant sur la modélisation et la simulation du couple gazéification/SOFC. Elles démontrent souvent l'intérêt énergétique d'une telle association et apportent des données clefs sur les conditions opératoires à privilégier.

1.4.4 Conclusion

La pile SOFC a été désignée comme la plus appropriée pour valoriser du gaz issu de la gazéification de la biomasse. Elle permettrait de doubler le rendement électrique des installations de cogénération actuelles tout en diminuant les émissions atmosphériques. Il s'agit donc d'une solution d'avenir pertinente qui pourrait apporter une réponse au défi énergétique et environnemental de notre époque.

Les études menées jusqu'à aujourd'hui ont montré que la SOFC pouvait être très sensible aux contaminants présents dans ce type de gaz, notamment les particules et les composés soufrés, qui peuvent rapidement nuire à son fonctionnement. Cette sensibilité dépend essentiellement des matériaux employés, des conditions opératoires et du niveau de contamination. La résolution de ce point est cruciale pour le développement et le succès de ces installations.

Aussi, les méthodes d'épuration à haute température ne représentent pas de verrou technologique et rendent l'association gazéification/SOFC tout à fait réalisable sur le plan technique comme l'ont déjà constaté certains chercheurs. Par ailleurs, elles peuvent vite devenir complexes et inadaptées aux unités de petites tailles, notamment sur l'élimination des goudrons, et constituer facilement un point bloquant pour la rentabilité économique.

Il est essentiel alors, pour le développement d'installations décentralisées, de travailler de front sur les trois briques de la chaîne :

- un réacteur de gazéification produisant un gaz faiblement chargé en contaminants,
- un module d'épuration simple et robuste utilisant des matériaux peu onéreux,
- des cellules SOFC plus tolérantes aux contaminants.

Chapitre 2

Etude expérimentale d'une unité pilote de gazéification

Le chapitre 1 a montré tout l'intérêt d'associer la gazéification avec une pile SOFC. C'est ainsi que l'un des objectifs de cette thèse et du projet ValorPac porte sur la réalisation et la mise au point d'une unité pilote de gazéification selon un concept breveté par les fondateurs de la société S3D.

La première partie de ce chapitre rappelle le contexte et définit les enjeux.

Elle sera suivie par une description détaillée de l'unité de gazéification, allant du réacteur aux organes auxiliaires en passant par les équipements d'instrumentation et de mesures.

La mise au point du procédé et la campagne expérimentale associée feront l'objet de la troisième partie. On s'attachera notamment à décrire et comprendre les phénomènes observés.

Enfin la conclusion ouvrira sur les possibilités d'améliorations du réacteur et introduira les travaux présentés dans les chapitres suivants.

Dans cette version publique du manuscrit, une partie des informations contenues dans ce chapitre ont été retirées pour des raisons de confidentialité. Pour obtenir plus de détails veuillez contacter la société S3D, l'Institut des Matériaux de Nantes ou l'Ecole des Mines de Nantes.

2.1 Introduction

2.1.1 Concept

Afin de compléter sa palette de solutions, la société S3D a lancé fin 2009 un premier programme R&D de deux ans soutenu par l'Ademe. S'appuyant sur les travaux de thèse d'un de ses cofondateurs : Luc Gerun [7], l'objectif était de développer un procédé de gazéification de petite puissance fonctionnant à base de matières organiques combustibles, et plus particulièrement des sous-produits agroalimentaires et agricoles.

L'inventivité technologique, qui a fait l'objet du dépôt de brevet n°WO2012/049400A1, repose sur la séparation des différentes phases de la gazéification dans un seul et même réacteur (figure 2-1). Ce concept favorise le craquage thermique des goudrons lors de l'étape d'oxydation qui a lieu uniquement en phase gazeuse. De plus le combustible solide ne passe pas dans cette zone où la température est très élevée (1100°C à 1200°C) ce qui limite les émissions de polluants et les problèmes de vitrification des cendres.

Ce projet a abouti sur un premier prototype d'une capacité de 5 kg.h⁻¹ de bois (figure 2-2). Il n'a malheureusement pas pu satisfaire toutes les attentes : des problèmes d'étanchéité et une mise en œuvre technique non adaptée (épaisseurs des tôles, design interne, etc.) n'ont pas permis d'atteindre un fonctionnement conforme au brevet.

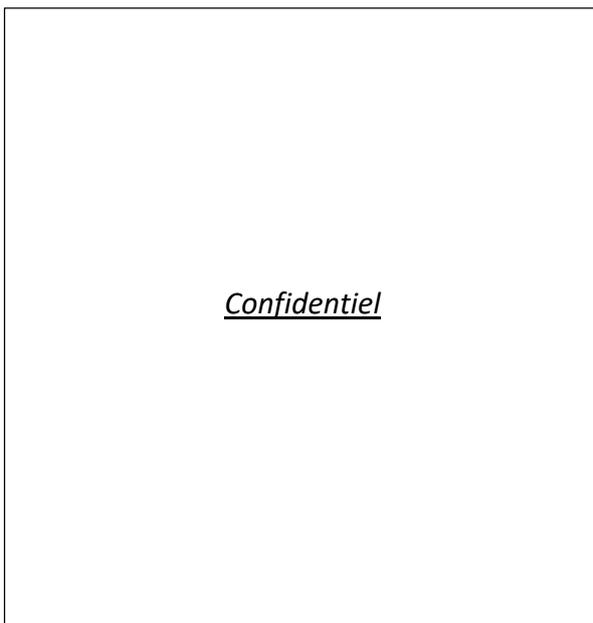


Figure 2-1 : Concept du réacteur de gazéification S3D



Figure 2-2 : Photo du 1^{er} prototype

2.1.2 Enjeux

Afin d'associer avec succès la gazéification avec une pile SOFC il est indispensable de produire un gaz de qualité dès la sortie du réacteur. C'est pourquoi le concept imaginé par S3D, qui vise à produire un gaz très peu chargé en goudrons et contaminants, est tout à fait approprié à ce type d'application.

Ainsi, le développement du procédé de gazéification breveté ne s'est pas arrêté à l'issue du premier programme. Grâce au projet ValorPac et au soutien de l'ADEME une nouvelle opportunité de concevoir et tester un second prototype s'est présentée. L'objectif est de construire, en tenant compte des erreurs commises et de l'expérience acquise, une unité pilote semi-industrielle d'une capacité d'environ 5 kg.h⁻¹ de bois sous forme de plaquettes ou granulés. L'installation fut conçue afin de valider les revendications du brevet et devenir un véritable outil d'expérimentations pour un développement industriel futur.

2.2 Description de l'unité de gazéification

Cette partie présente les différents éléments de l'unité de gazéification développée pour les besoins du projet. Comme l'illustre la figure ci-dessous l'installation comporte deux parties :

- le réacteur de gazéification
- les équipements auxiliaires



Réacteur

Auxiliaires

Figure 2-3 : Photo de l'unité de gazéification

2.2.1 Le réacteur

La figure ci-dessous permet de visualiser les différents éléments du réacteur. Il a été conçu à travers un ensemble de pièces indépendantes entièrement démontables. Ce choix permet d'accéder à n'importe quelle zone du réacteur et de pouvoir aisément ajouter ou modifier une pièce si nécessaire.

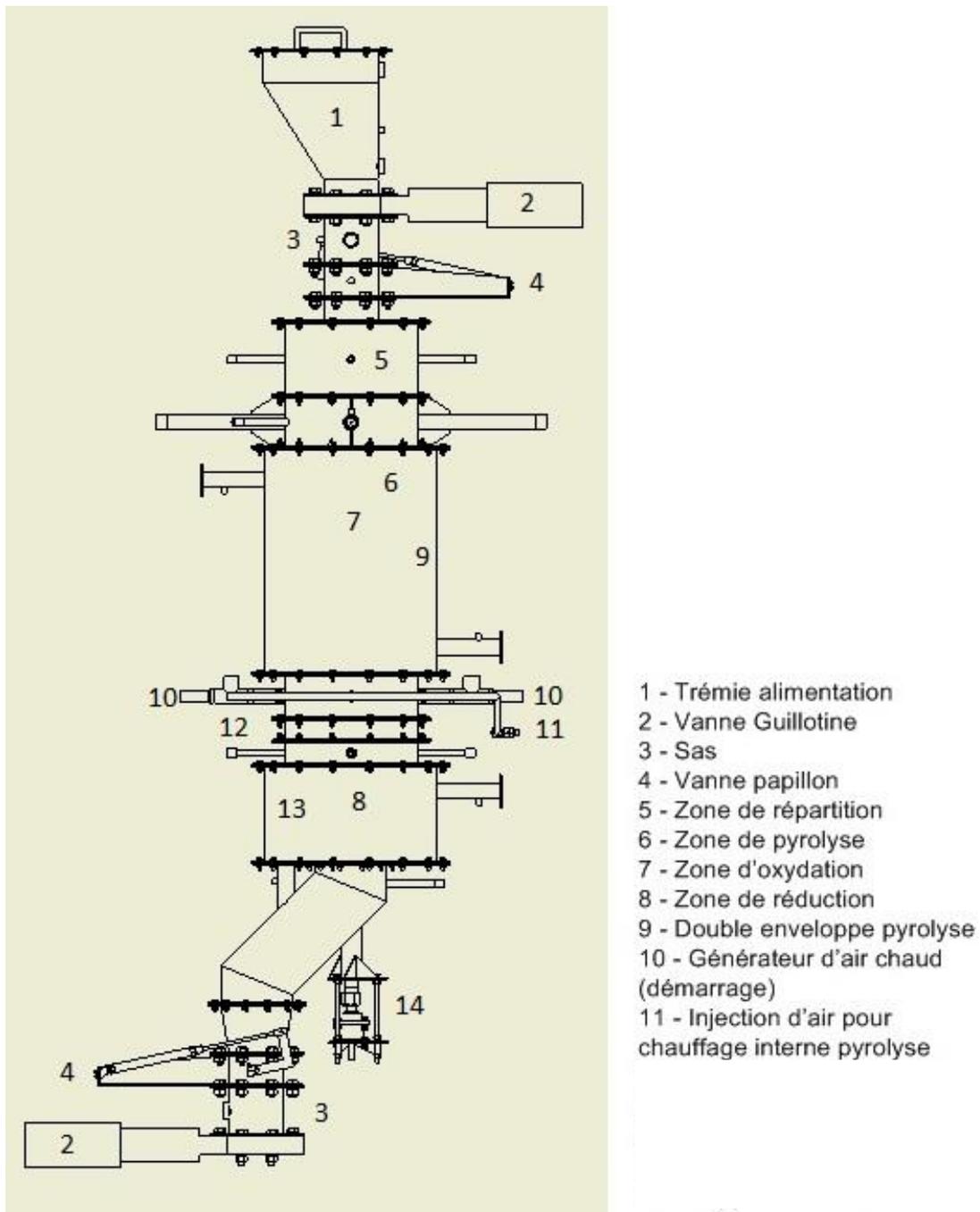


Figure 2-4 : Vue d'ensemble du réacteur de gazéification

2.2.1.1 Combustibles visés

Le réacteur a été conçu initialement pour valoriser aux alentours de 5 kg.h⁻¹ de plaquettes forestières ou de granulés de bois du commerce. Leurs propriétés utilisées pour le dimensionnement du réacteur et les calculs préliminaires sont données dans le tableau suivant.

Tableau 2-1 : Propriétés théoriques des combustibles

	Plaquettes	Granulés
Humidité	25%	8%
Masse volumique	200 kg.m ⁻³	700 kg.m ⁻³
Granulométrie	20 à 30 mm	L ~ 10 mm d ~ 5 mm
PCI brut (estimé)	13 500 kJ.kg ⁻¹	16 560 kJ.kg ⁻¹

2.2.1.2 Système d'alimentation



Figure 2-5 : Photo du système d'alimentation

L'alimentation du réacteur est réalisée à l'aide d'une trémie de stockage et d'un système de double vanne à commande pneumatique. Une première vanne guillotine assure l'étanchéité du réacteur tandis qu'une seconde vanne papillon permet la création d'un sas afin de contrôler le débit de bois. Le tableau 2-2 donne les capacités en combustible de la trémie et du sas d'alimentation.

La trémie est remplie manuellement. Sa capacité a été déterminée de façon à réaliser un remplissage par heure avec les plaquettes.

Tableau 2-2 : Capacité du système d'alimentation

Eléments	Granulés de bois	Plaquettes
Trémie alimentation	20 kg	5 kg
SAS entrant	3,5 kg	0,75 kg

2.2.1.3 Zone de pyrolyse et oxydation

La disposition de la zone de pyrolyse et de la zone d'oxydation constitue le cœur du concept du réacteur. La figure 2-6 présente les éléments principaux de cette zone centrale.

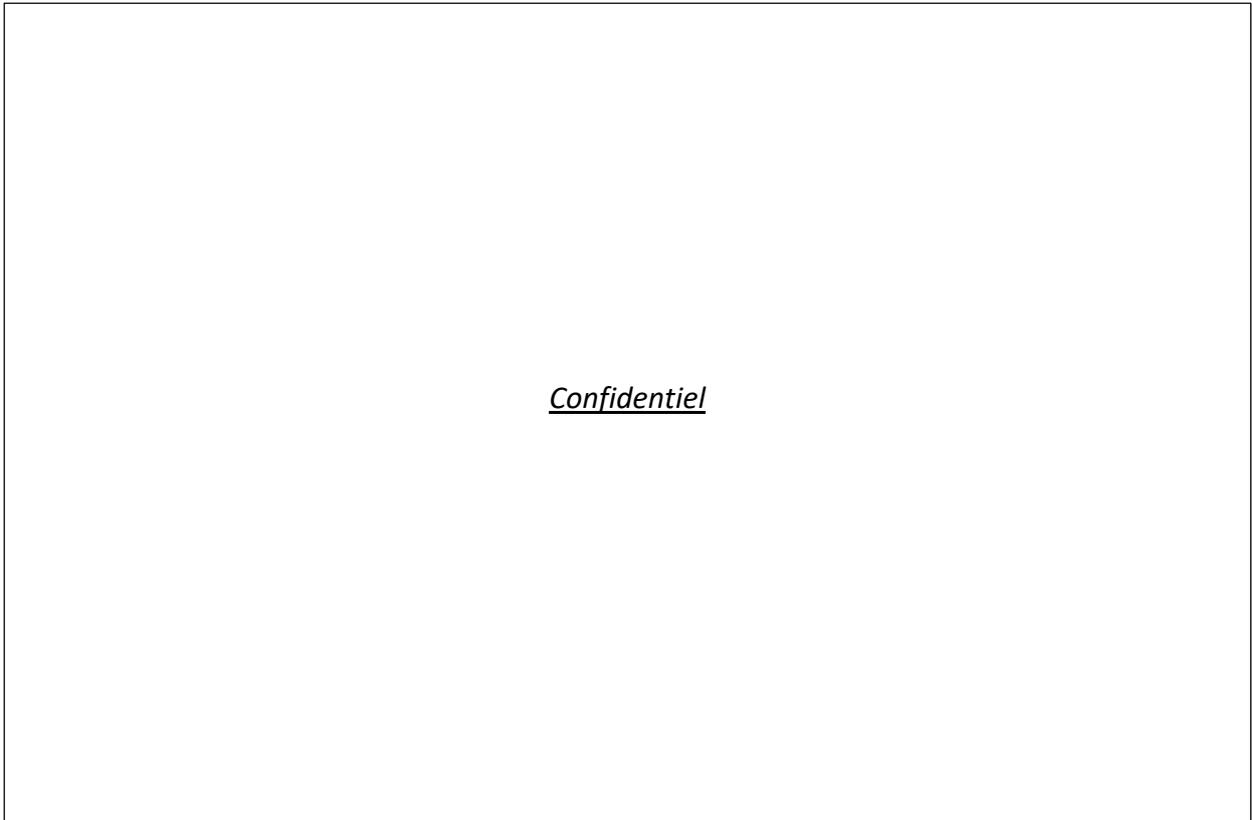


Figure 2-6 : Schéma de la zone centrale du réacteur

2.2.1.3.a La zone de pyrolyse

La zone de pyrolyse est constituée d'un tube en Inox 310S d'un diamètre extérieur de 406,3 mm et d'épaisseur 3 mm. La section de passage dépend de la granulométrie du combustible. Elle doit être suffisamment grande pour assurer le convoyage par gravité, mais pas trop pour ne pas freiner les transferts thermiques. La longueur de la zone de pyrolyse a été déterminée par Pierre Lamarche [2] qui a travaillé sur la modélisation de cette zone. Le modèle numérique développé considère un chauffage externe et s'intéresse à la longueur nécessaire, image du temps de séjour, pour convertir le bois en charbon. Les calculs donnent à 600°C, pour la section choisie, une longueur de 1,1 m pour les plaquettes et 0,2 m pour les granulés. Un compromis a été fixé à 0,7 m. Cette longueur correspond à la zone couverte par la double enveloppe. Si la zone de pyrolyse est totalement remplie de plaquette de bois avec un débit de 5 kg.h⁻¹ le temps de séjour est estimé à 2h50.

2.2.1.3.b La zone d'oxydation

Les dimensions de la zone d'oxydation sont fortement liées à celles de la zone de pyrolyse. Le tube utilisé est en Inox 310S d'un diamètre extérieur de 168,3 mm et d'épaisseur 3 mm. Cette zone, où les températures sont supérieures à 1000°C, doit offrir un temps de séjour suffisant aux produits de combustion, de l'ordre de la seconde selon Luc Gerun [11], pour permettre un craquage efficace des goudrons.

Selon la fiche de calcul présentée en annexe n°2, le débit estimé des produits de combustion des gaz de pyrolyse est de l'ordre de $55 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à 1100°C pour un débit de plaquettes de bois de $5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$. Ainsi le temps de séjour est estimé à 1,2 seconde.

2.2.1.3.c Le brûleur

Le brûleur désigne ici l'élément qui permet l'injection de l'air dans la zone d'oxydation. C'est en grande partie lui qui fixe le type et la forme de l'écoulement du flux gazeux, l'objectif étant d'obtenir une turbulence maîtrisée qui favorise le mélange air/combustible ainsi que le temps de séjour dans la zone.

Dans notre cas, le brûleur a été conçu de manière empirique basée sur les travaux antérieurs de Luc Gerun [11] et Pierre Lamarche [2]. Il est présenté sur la figure ci-dessous.

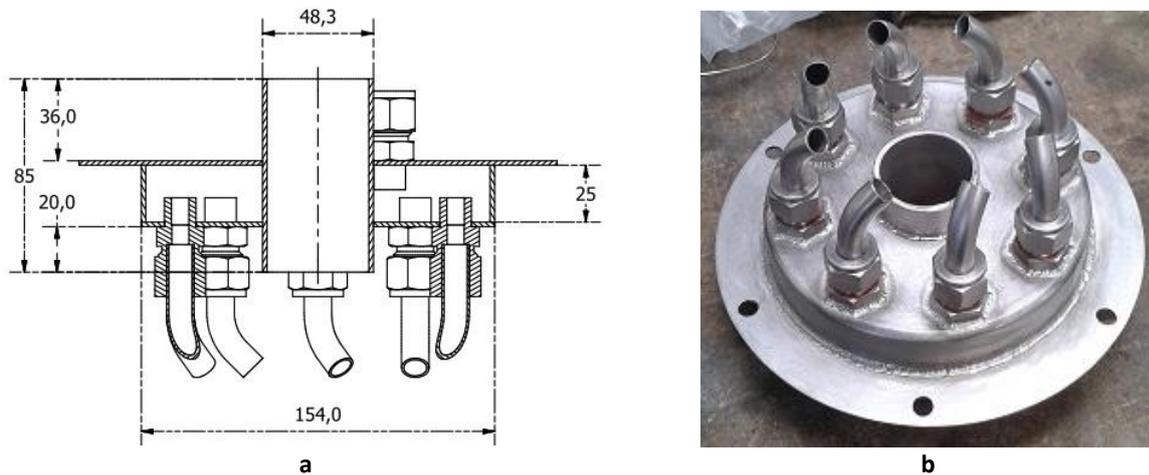


Figure 2-7 : a) Vue en coupe du brûleur, b) Photo du brûleur

Il est constitué de huit injecteurs réalisés avec des tubes en inox 304L de 12 mm de diamètre extérieur et de 2 mm d'épaisseur. Ces tubes sont cintrés à 45° à leur extrémité et orientés de manière à créer un flux tourbillonnaire. Un tube central de 48,3 mm de diamètre extérieur et 2 mm d'épaisseur permet de collecter et diriger les gaz de pyrolyse vers le centre du brûleur.

Comme le montre la figure 2-8, la longueur des injecteurs peut être ajustée, de façon à utiliser tout ou une partie de la zone de pyrolyse. Au total cinq jeux ont été fabriqués de façon à couvrir 100%, 75%, 50%, 25% et 0% de la hauteur disponible.



Figure 2-8 : Brûleur avec injecteurs plus long

2.2.1.3.d *Eléments annexes*

- Double enveloppe

La double enveloppe assure la circulation du gaz de synthèse chaud, en provenance de la zone de réduction, autour de la zone de pyrolyse. Cela permet de limiter les pertes thermiques et éventuellement, selon les niveaux de température, utiliser la chaleur du gaz pour la réaction de pyrolyse.

- Injection d'air chaud

Une entrée équipée d'un clapet anti-retour permet une injection d'air chaud en partie basse de la zone de pyrolyse. Cet élément est utilisé pour le démarrage de l'installation (cf. paragraphe 2.2.3). Par ailleurs 6 injecteurs d'air sont également positionnés dans cette zone pour le démarrage et pour permettre, si besoin, un chauffage interne de la pyrolyse (cf. partie 1.2.1.2.b).

- Cône

Le cône permet une bonne répartition du combustible dans la zone de pyrolyse. Il évite également que l'entrée du brûleur soit obstruée.

2.2.1.4 Zone de réduction

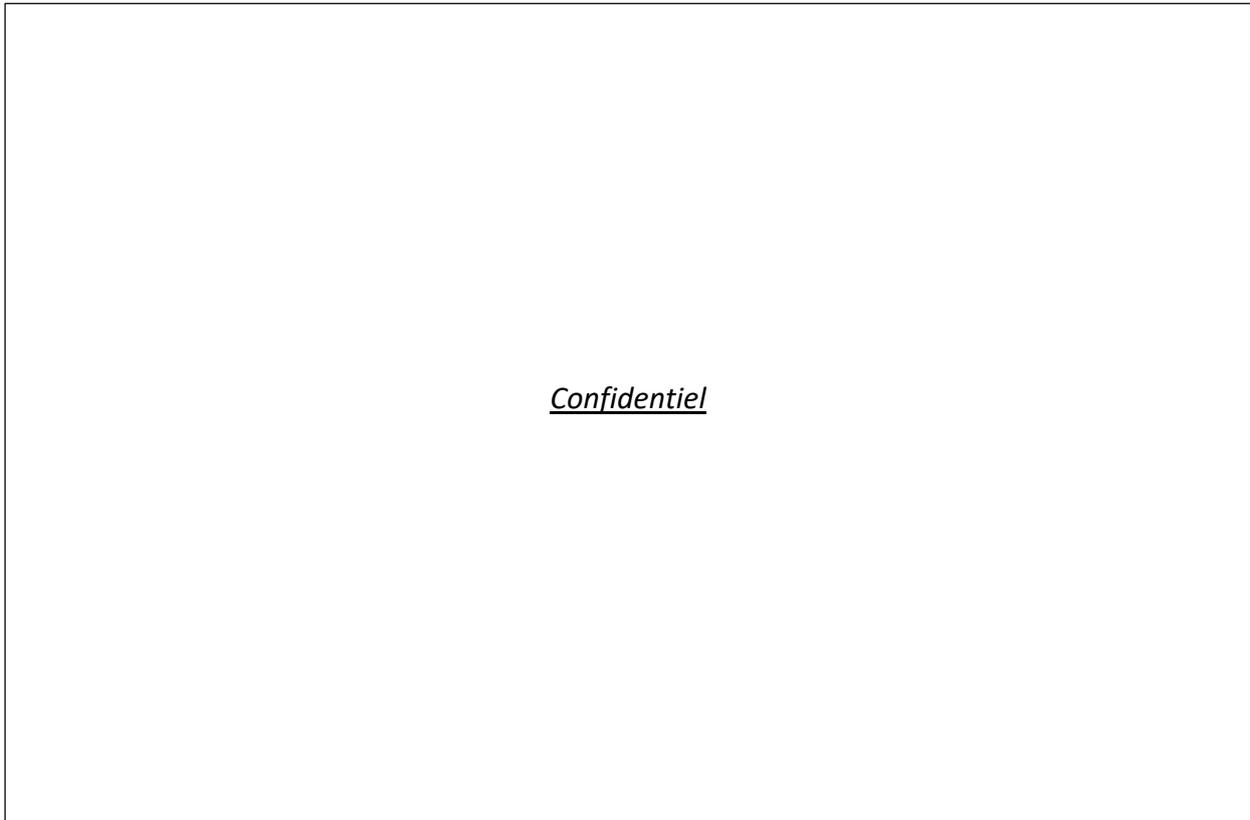


Figure 2-9 : Schéma de la zone de réduction

Elle est réalisée en Inox 310S d'épaisseur 3 mm et forme un rétrécissement de section. Le diamètre extérieur du tube supérieur est de 406,3 mm et celui du tube inférieur est de 219,1 mm. La conception de cette zone est en partie contrainte par la forme, la disposition, les dimensions des deux autres zones. Elle doit permettre un temps de séjour suffisant pour les réactions de gazéification (cf partie 1.2.1.4). La hauteur totale est de 375 mm et son volume représente environ 35% du volume de la zone de pyrolyse. Cela suppose une vitesse de conversion du charbon⁶ de 1,1 kg.h⁻¹ pour un débit de plaquettes de 5 kg.h⁻¹. Tout comme la zone de pyrolyse, la zone de réduction est entourée par une double enveloppe dans laquelle circule le gaz de synthèse chaud.

⁶ La part de charbon produit par la pyrolyse a été fixée à 30%. On suppose que le charbon garde la structure géométrique initiale du combustible et donc que le volume occupé est le même. Ainsi la masse volumique du charbon de plaquette est estimée à 48 kg.m⁻³ et celle des granulés à 193 kg.m⁻³.

2.2.1.5 Séparation physique - Pyrolyse/Réduction

Une séparation physique entre la zone de pyrolyse et la zone de réduction est nécessaire pour assurer la correcte circulation des gaz à l'intérieur du réacteur. Le système doit limiter le passage direct des gaz de pyrolyse vers la zone de réduction tout en permettant le transfert du charbon. Pour cela un système de trappes a été imaginé. Il est constitué d'une trappe statique et d'une trappe mobile (figure 2-10). La trappe statique est fixée par brides entre le cylindre de pyrolyse et la zone de réduction. Elle dispose d'un tube central dans lequel vient s'emboîter le cylindre foyer.

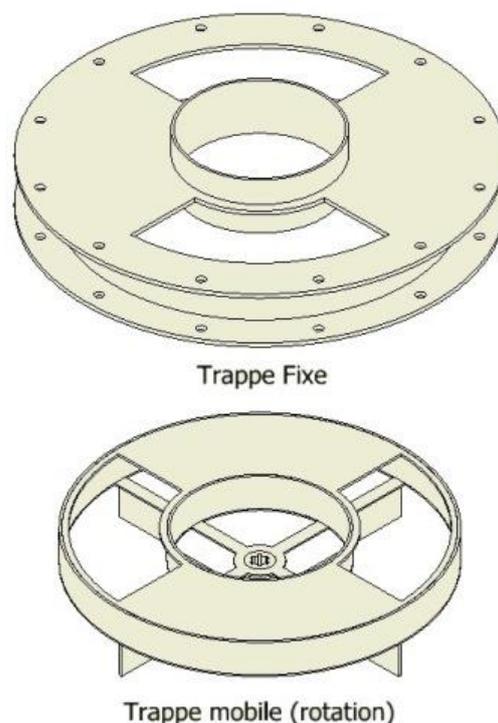


Figure 2-10 : Schéma du système de trappes

Les deux trappes possèdent chacune deux ouvertures à 180°. Lorsque la trappe mobile tourne de 90°, elles coïncident et alimentent la zone de réduction en charbon. La trappe mobile est entraînée et supportée par un arbre, lui-même en appui sur un support équipé d'un palier et d'une butée à billes et positionné à l'extérieur du réacteur.

Pour limiter les pièces mécaniques en mouvement dans la masse de charbon, l'arbre assurant la rotation est guidé dans un tube (figure 2-11) et l'étanchéité est réalisée à l'aide d'une garniture étanche (figure 2-12). Le principe est d'intercaler un joint cordon entre deux raccords gaz de façon à ce qu'il soit comprimé contre l'arbre.

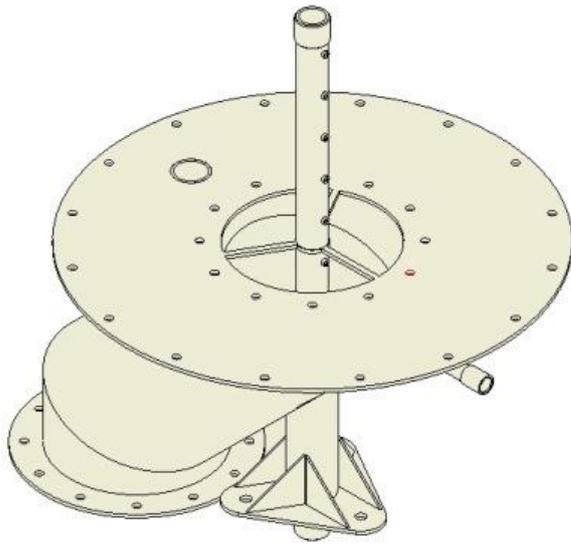


Figure 2-11 : Réduction déportée

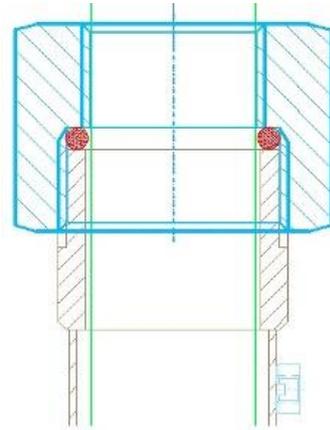


Figure 2-12 : Garniture étanche

2.2.1.6 Système d'extraction



Figure 2-13 : Photo du système d'extraction

L'extraction des cendres et résidus du réacteur est réalisée à l'aide d'un système de double vanne à commande pneumatique similaire à celui servant pour l'alimentation. Cet élément peut paraître surdimensionné étant donné que le charbon est censé être consommé et que seules des cendres plus ou moins carbonées doivent être extraites. Cependant, vu le caractère expérimental de l'installation, il est important de prévoir la possibilité de vider le réacteur sans avoir à tout démonter.

2.2.1.7 Etanchéité et isolation

Le réacteur a été conçu comme un ensemble de pièces indépendantes entièrement démontables. L'étanchéité entre ces pièces est réalisée par un joint découpé à base de fibres minérales résistant à des températures de 1000°C. Ces joints plats sont montés compressés entre deux brides plates comme le montre la figure 2-15.

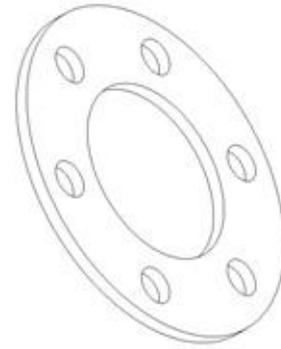


Figure 2-14 : Joint d'étanchéité

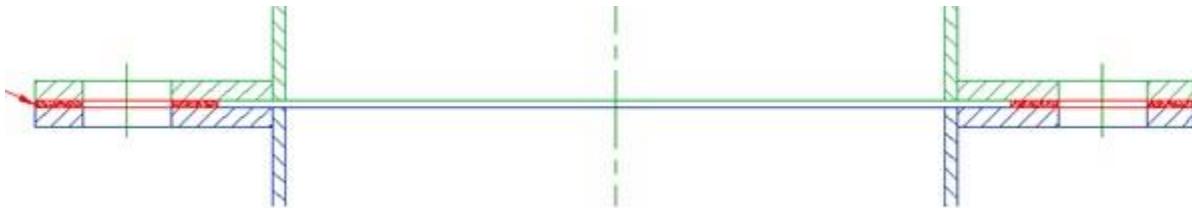


Figure 2-15 : Position des joints d'étanchéité

L'isolation du réacteur est réalisée avec une double couche de laine de 50 mm d'épaisseur de fibres bio-solubles à base de silice. Sa densité est de 128 kg.m⁻³ et la conductivité thermique annoncée par la fabriquant à 600°C est de 0,16 W.m⁻¹.K⁻¹.

2.2.2 Equipements auxiliaires

Les équipements auxiliaires (figure 2-16 et figure 2-17) sont regroupés sur une structure dédiée. Parmi eux on trouve :

- les éléments de nettoyage et de gestion du gaz de synthèse (échangeur, filtre, torchère, boucle de refroidissement, etc.),
- les éléments de contrôle/commande (armoires électriques, soufflantes à canal latéral, vannes de réglages, etc.),
- les éléments de mesures (acquisitions, analyseur de gaz, débitmètres, etc.).

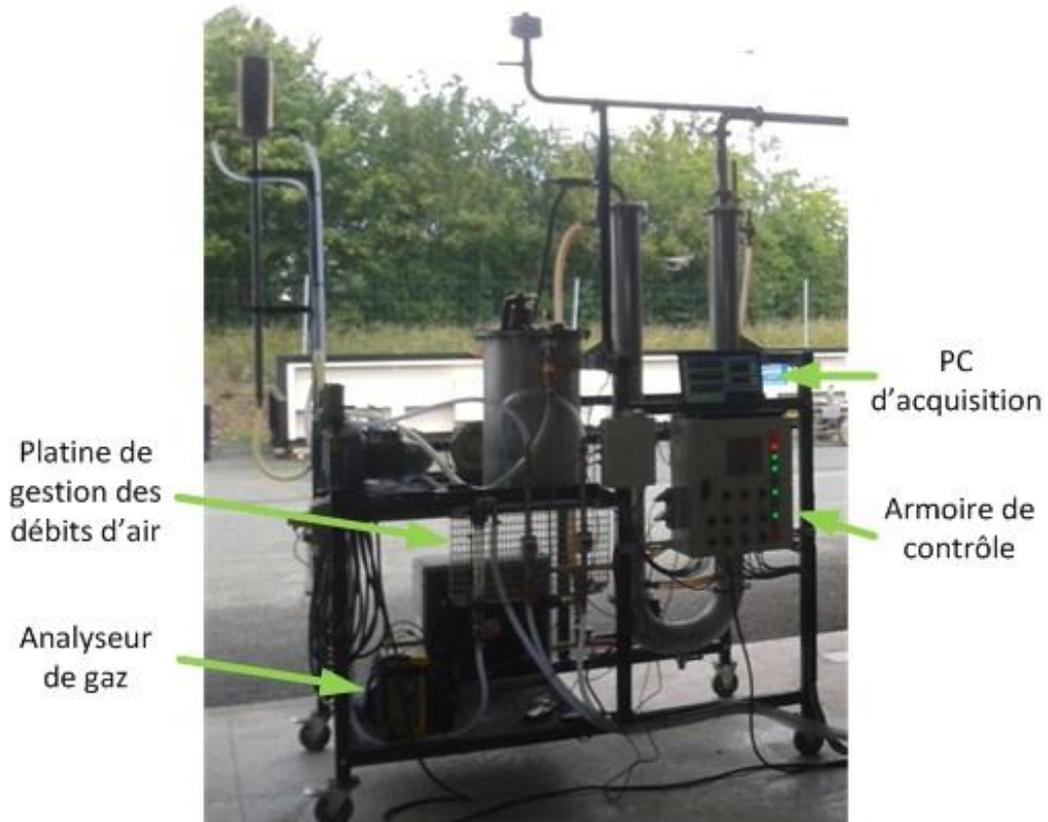


Figure 2-16 : Auxiliaires - vue de face

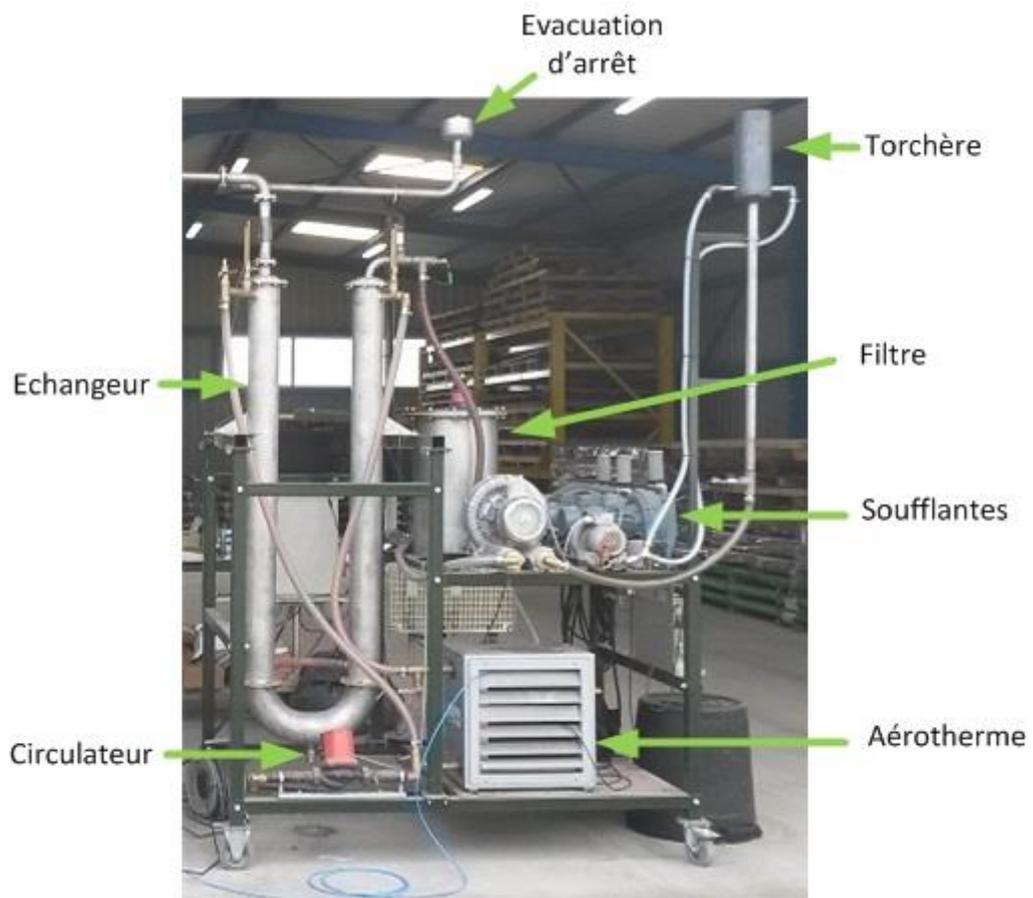


Figure 2-17 : Auxiliaires - vue d'arrière

2.2.3 Démarrage et pilotage

Ce prototype est un outil de recherche et développement avec pour objectif principal la preuve du concept breveté par S3D. Ainsi, dans cette première phase, il n'est pas prévu de fonctionnement en continu 24h/24. La durée de fonctionnement visée en régime stabilisé est comprise entre 3 et 6 heures. Différents débits de combustibles pourront être testés avec différents débits d'air et différentes configurations de fonctionnement (avec chauffage interne ou non).

Le schéma de procédé est fourni sur la figure suivante :

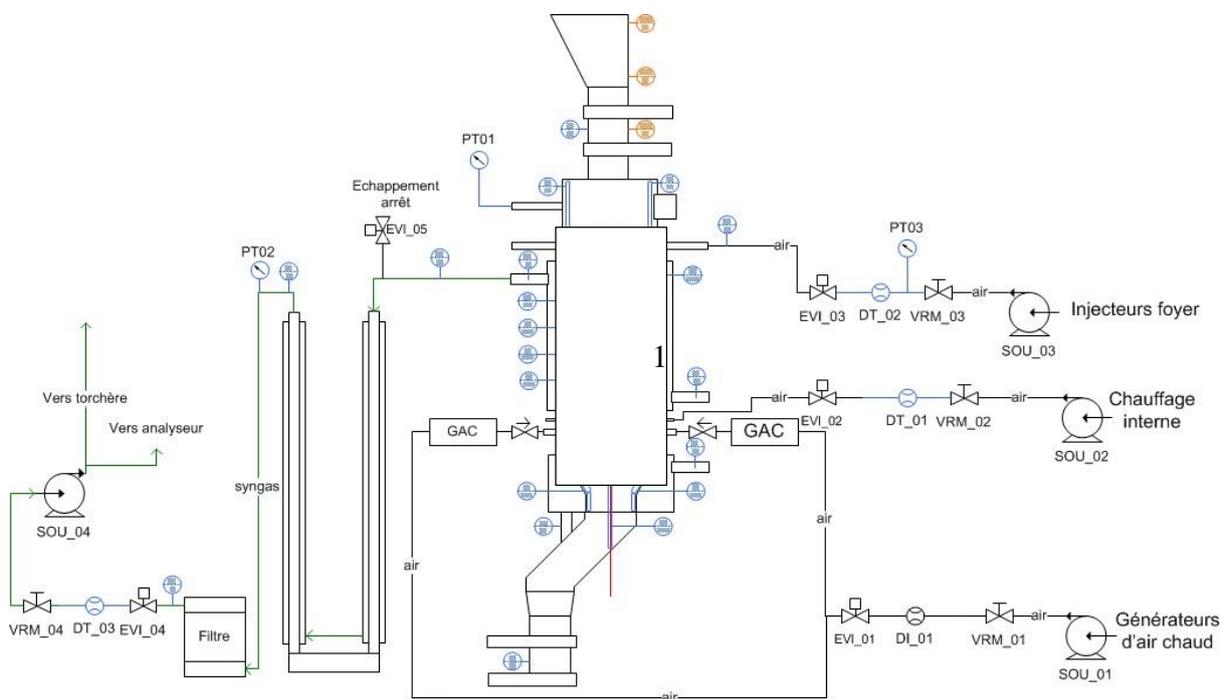


Figure 2-18 : Schéma de procédé de l'installation

L'installation est dotée d'une automatisation primaire permettant un contrôle total du fonctionnement par l'opérateur. Cette automatisation primaire regroupe des fonctions de commandes élémentaires qui seront déclenchées par l'opérateur. Une partie de ces fonctions sont des séquences d'action programmées dans un micro-automate comme :

- l'alimentation en bois,
- l'extraction des résidus,
- l'ouverture de la trappe,
- la génération d'air chaud (démarrage).

Les autres fonctions, plus basiques, sont déclenchées par un commutateur électrique placé sur l'armoire de contrôle. On trouve :

- l'allumage électrode,
- l'activation de l'aspiration gaz,
- l'activation du débit air foyer,
- l'activation du débit air chauffage interne.

2.2.3.1 Contrôle du débit de bois

Le débit de bois est fixé par la fréquence d'alimentation et donc le nombre de sas injectés par heure. La masse de combustible correspondant à un sas a été mesurée préalablement au cours de tests de convoyage. Le tableau ci-après fourni quelques valeurs, en fonction du débit de combustible désiré, qui seront entrées dans la séquence d'alimentation de l'automate.

Tableau 2-3 : Fréquence d'alimentation selon le débit de bois

Combustible	Plaquettes		Granulés	
Débit de bois	5 kg.h ⁻¹	7 kg.h ⁻¹	5 kg.h ⁻¹	10 kg.h ⁻¹
Masse d'un SAS	0,75 kg		3,5 kg	
Fréquence d'alimentation	9 min	6,4 min	42 min	21 min

2.2.3.2 Contrôle des débits d'air

L'unité pilote de gazéification est équipée de trois lignes d'injection d'air et d'une ligne d'aspiration du syngas :

- la ligne "**injection air foyer**" injecte de l'air au niveau du foyer pour oxyder les gaz de pyrolyse. Elle est équipée d'une soufflante (SOU_03), d'une vanne de réglage de débit à pointeau, d'un débitmètre analogique, d'une vanne d'isolement, d'une sonde de pression et d'un capteur de température, ces deux derniers étant placés juste en entrée du réacteur,
- la ligne "**chauffage interne**" permet d'injecter de l'air en partie basse de la zone de pyrolyse, de façon à brûler une partie de la charge pour créer un chauffage interne. Cette ligne est équipée d'une soufflante (SOU_02), d'une vanne de réglage du débit, d'un débitmètre analogique et d'une vanne d'isolement. Il est prévu d'utiliser cette ligne pour le démarrage de l'installation,

- la ligne "**génération d'air chaud**" permet de chauffer de l'air puis de l'injecter en partie basse de la zone de pyrolyse, de façon à initier la combustion de la charge et la pyrolyse par chauffage interne. Cette ligne est équipée d'une soufflante (SOU_01), d'une vanne de réglage, d'un débitmètre à flotteur, d'une vanne d'isolement et de deux modules de chauffage (IGNITER, résistances électriques). Cette ligne est utilisée uniquement pour le démarrage,
- la ligne "**syngas**" aspire le gaz de synthèse en sortie de réacteur. Le gaz passe dans un échangeur de refroidissement, puis dans un filtre à sciure avant d'être envoyé vers la torchère pour y être brûlé. La ligne est équipée de thermocouples à divers endroits, d'une sonde pression, d'une vanne de réglage de débit et d'une soufflante aspirante (SOU_04). Un piquage est prévu en sortie de soufflante pour l'analyse de gaz.

2.2.3.3 Démarrage

La zone de pyrolyse et la zone de réduction sont préalablement remplies avec du charbon provenant d'essais précédents ou du commerce. Le réacteur est mis en dépression et la mise en chauffe est réalisée par la combustion du charbon en partie basse de la zone de pyrolyse. Cette combustion est initiée grâce aux générateurs d'air chaud qui permettent d'injecter de l'air à 500°C. La ligne chauffage interne prend ensuite le relais et injecte un débit d'air contrôlé vers les six injecteurs présents. La combustion produit alors des gaz chauds qui vont chauffer l'enceinte du réacteur. La trappe entre la zone de pyrolyse et la zone de réduction est fermée, pour éviter le passage direct des gaz de combustion vers la zone de réduction.

Par ailleurs, la combustion du charbon est partielle et génère donc un gaz riche en CO (>20% : mesure analyseur). Ce gaz, en passant dans la zone d'oxydation centrale, est enflammé à l'aide d'une étincelle générée par une électrode située à proximité du brûleur. Un débit d'air supplémentaire est alors injecté dans cette zone pour entretenir la flamme. Cette flamme se maintient tant qu'il y a du CO produit. Une fois la zone de pyrolyse suffisamment chaude (> 400°C) du bois frais est injecté. La production de CO diminue au profit des gaz de pyrolyse qui augmentent la puissance de la flamme au niveau de foyer. Le passage entre la combustion du CO et celle des gaz de pyrolyse peut s'observer visuellement à l'aide d'un viseur de flamme. En effet la combustion du CO génère une flamme bleutée alors que les gaz de pyrolyse génèrent une flamme jaune orangée.

Le débit d'air injecté en partie basse de la zone de pyrolyse est progressivement réduit jusqu'à être supprimé, tandis que le débit d'air injecté dans le foyer est augmenté. Un débit d'alimentation en bois peut alors être fixé et l'essai de gazéification commencer.

2.2.3.4 Arrêt

Le réacteur est considéré comme arrêté lorsqu'il ne produit plus de gaz combustibles. L'alimentation en bois est donc stoppée de façon à arrêter la production de gaz de pyrolyse. L'injection d'air dans le foyer est maintenue et réglée manuellement. Lorsque la production de gaz de pyrolyse n'est plus suffisante pour entretenir la flamme, l'air, alors en excès, entraîne la combustion du coke dans la zone de réduction et donc une évolution de la température. A ce moment-là, l'injection d'air dans le foyer et l'aspiration des gaz peuvent être stoppées.

Pour éviter la remontée des gaz et la détérioration du matériel, les lignes d'injections d'air sont isolées par des vannes. L'évacuation des gaz résiduels vers l'extérieur est réalisée par une ligne d'échappement située juste avant l'échangeur. Cette ligne d'échappement évite également, lors d'un arrêt d'urgence, que des gaz chargés en goudrons encrassent l'échangeur et tous les équipements situés en aval.

2.2.4 Instrumentation

L'installation est dotée de plusieurs instruments de mesure de façon à recueillir un maximum d'informations sur le fonctionnement du procédé. Est décrit ci-après l'ensemble de l'instrumentation dite « scientifique » servant d'aide à la compréhension du procédé.

2.2.4.1 Capteurs de température

Les capteurs de température représentent la majorité des instruments de mesure. Ils sont indispensables pour voir et comprendre les phénomènes se déroulant à l'intérieur du réacteur. Au total 99 sondes sont réparties sur l'installation. Leur positionnement est symbolisé par des ronds bleus sur la figure 2-18. Le tableau 2-4 et la figure 2-20 détaillent quant à eux l'intérieur du réacteur.

Tableau 2-4 : Position des TC à l'intérieur du réacteur

Températures	Description
Profil parois zone de pyrolyse côté double enveloppe (n° 9 à 20 et 57 à 68)	12 sondes espacées de 70 mm positionnées verticalement et symétriquement le long de la paroi du cylindre de pyrolyse côté double enveloppe. Soit 24 sondes au total.
Profil au cœur de la zone pyrolyse (n°21 à 32)	12 sondes espacées de 70 mm positionnées verticalement à l'aide d'une canne plongeante dans le lit de bois
Profil zone de pyrolyse côté cylindre foyer (n° 33 à 44)	12 sondes espacées de 70 mm positionnées verticalement le long de la paroi extérieure du cylindre foyer
Profil au cœur du foyer (n° 45 à 56)	12 sondes espacées de 70 mm positionnées verticalement au cœur du cylindre foyer
Profil parois zone de réduction (n° 69 à 74 et 75 à 80)	6 sondes espacées de 60 mm positionnées verticalement et symétriquement le long de la paroi de la gorge de réduction. Soit 12 sondes au total.
Profil cœur de la zone de réduction (n° 81 à 88)	8 sondes espacées de 60 mm positionnées verticalement au cœur du lit de charbon le long de la paroi du tube de guidage de l'arbre.

Les sondes de températures utilisées sont des thermocouples chemisés de type K ou N de diamètre 1 mm avec une sortie sur câble de 1m. Ils sont maintenus en position à l'aide d'écrou fendu M5 (fente vers la paroi) et d'une vis sans tête à six pans creux (figure 2-19).



Figure 2-19 : Montage des sondes de température

Confidentiel

Figure 2-20 : Position des TC à l'intérieur du réacteur

Les sondes, placées dans le lit de pyrolyse, mesurent la température dans l'espace interparticulaire et non au cœur de la particule. Cependant cet espace est occupé par les gaz émanant des particules. On peut donc supposer, à l'échelle du lit, un équilibre thermique local entre la température de la particule et celle des gaz produits.

2.2.4.2 Mesure de la pression

L'installation est dotée de trois capteurs/transmetteurs de pression. Ces derniers permettent de vérifier la dépression dans l'enceinte du réacteur. Ils possèdent une plage de mesure de -1/+1 bar avec une sortie analogie en 4-20 mA. Leur positionnement, donné sur la figure 2-18, est le suivant :

- PT01 : intérieur réacteur
- PT02 : sortie traitement du syngas
- PT03 : entrée air foyer



Figure 2-21 : Capteur de pression

Le fonctionnement désiré est le suivant :

$$PT02 < PT01 < Patm < PT03$$

2.2.4.3 Mesure du débit d'air

L'installation est équipée de deux débitmètres massiques thermiques pour la mesure du débit d'injection d'air dans la zone d'oxydation et dans la zone de pyrolyse. Ils possèdent une plage de mesure de 5 à 500 NL.min⁻¹ avec une sortie analogie en 4-20 mA. La valeur du débit est réglée manuellement à l'aide d'une vanne à pointeau. Aussi un débitmètre à flotteur permet de contrôler le débit traversant les générateurs d'air chaud.



Figure 2-22 : Mesures des débits d'air

La valeur du débit de gaz produit est déterminée indirectement par la mesure de la teneur en N₂ (méthode du gaz traceur). Son principe est basé sur l'hypothèse que le N₂ ne réagit pas, soit :

$$x_{N_2}^{air} \cdot \dot{M}_{air} = x_{N_2}^{syngas} \cdot \dot{M}_{syngas} \quad (2.1)$$

2.2.4.4 Analyseur de gaz en ligne

La composition du gaz de synthèse est mesurée en ligne à l'aide d'un analyseur portable « GAS 3150 SYNGAS » fourni par la société belge GEIT. Ses caractéristiques sont fournies dans le tableau 2-5.



Figure 2-23 : Analyseur GAS 3150 SYNGAS

Tableau 2-5 : Caractéristiques de l'analyseur de gaz

Gaz	Plage de mesure	Précision	Capteur
CO	0 - 50%	± 2%	absorption infrarouge (NDIR)
CO ₂	0 - 25%		absorption infrarouge (NDIR)
CH ₄	0 - 10%		absorption infrarouge (NDIR)
H ₂	0 - 50%		Conductivité thermique (TCD)
O ₂	0 - 25%		Électrochimique (ECD)

L'analyseur a été fourni avec un système de conditionnement du gaz (figure 2-24) qui permet d'éliminer les particules et les goudrons pour ne pas endommager les détecteurs. Le gaz passe dans deux laveurs à eau, dans un filtre à charbon actif puis à travers un filtre de précision à 0,1 µm avant d'être envoyé vers l'analyseur. Un débitmètre à flotteur permet d'assurer un débit d'échantillonnage d'environ 1 l.min⁻¹.



Figure 2-24 : Système de conditionnement du gaz avant analyse

Le prélèvement du gaz est réalisé sur la sortie de la soufflante aspirante (SOU_04). Il a donc subi les étapes de refroidissement et de filtration.

2.2.4.5 Acquisition et enregistrement des données

Les instruments de mesure sont connectés à un système d'acquisition qui permet l'affichage en temps réel des paramètres de fonctionnement et l'enregistrement des valeurs dans un fichier Excel. Ce système a été développé sur la base d'un réseau modbus (figure 2-25). Les capteurs sont reliés à des convertisseurs dédiés qui vont coder la grandeur mesurée en signal numérique. Le PC communique ensuite avec les convertisseurs à l'aide d'une application développée spécifiquement pour le projet.

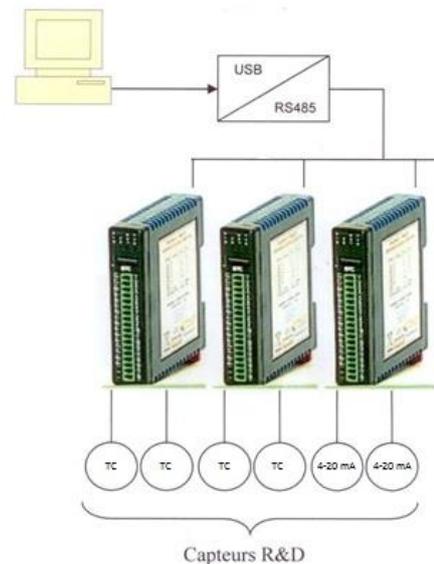


Figure 2-25 : Schéma du réseau modbus

Les sondes thermocouples sont branchées sur des modèles PM8TC de chez PROCON ELECTRONICS et les capteurs analogiques (4-20 mA) à des modèles PM8AI. Chaque convertisseur offre 8 entrées.

Les convertisseurs sont placés dans des boites d'acquisition « terrains » équipées d'une embase aluminium 12 ou 24 voies pour le raccordement des thermocouples. A l'intérieur de la boite se trouvent de 1 à 3 PM8TC connectés à l'embase et au réseau modbus via un connecteur 4 fils : 2 fils pour l'alimentation (0-24V) et 2 fils pour la communication.

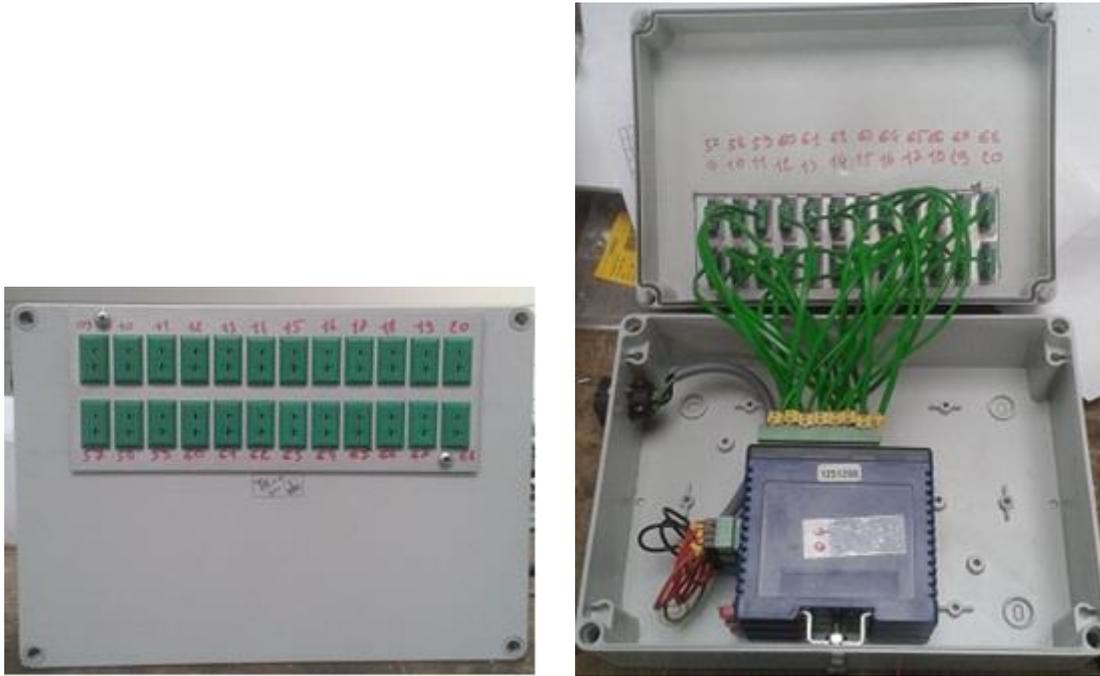


Figure 2-26 : Boîtes d'acquisition « terrain »

2.2.5 Mesure de la teneur en goudrons et H₂S

En gazéification, la teneur en goudrons d'un gaz est un indicateur de sa qualité. Le chapitre 1 a montré qu'une concentration trop élevée pouvait nuire au fonctionnement de la SOFC et engendrait des systèmes de traitement complexes. La teneur en H₂S, véritable poison pour les SOFC courantes, doit être également connue.

Ces deux grandeurs sont mesurées sur le gaz dès la sortie du réacteur pour éviter l'influence des équipements de post-traitement auxiliaires (échangeur, filtre à sciure, système de conditionnement de l'analyseur de gaz). Un montage dédié a donc été réalisé. Il est présenté sur la figure 2-27 et sur la figure 2-28. Le gaz est prélevé dans une poche en Tedlar de 3 litres puis analysé par chromatographie gazeuse pour mesurer la teneur en H₂S.

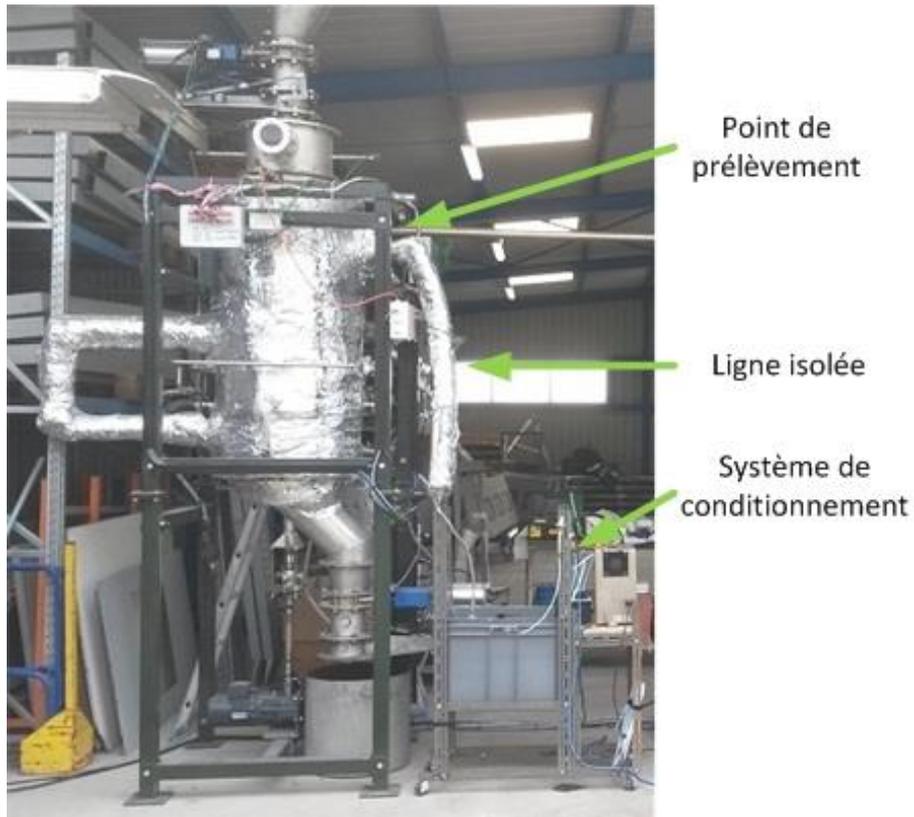


Figure 2-27 : Photo du système de prélèvement du gaz

Gaz Chaud

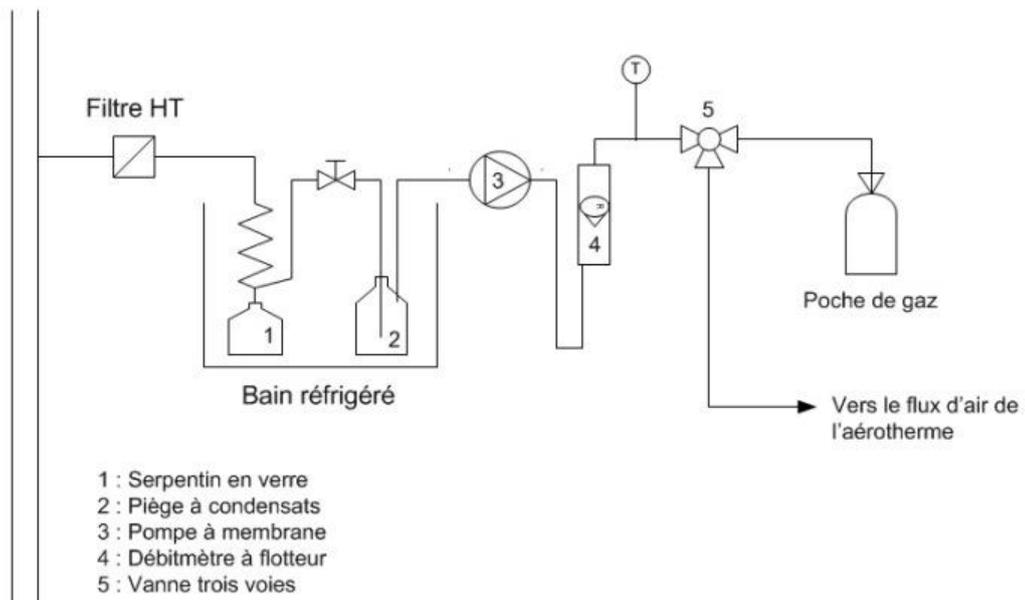


Figure 2-28 : Schéma du système de prélèvement

Le système de prélèvement est constitué des éléments suivants :

- un filtre à particules haute température en fibres de quartz,
- un serpentin en verre d'environ 200 mm de hauteur réalisé avec du tube en borosilicate de diamètre extérieur 9 mm. Il est placé dans un bain réfrigéré pour condenser l'eau et les goudrons. Une sortie sur un tube de diamètre extérieur 26 mm permet d'insérer l'ensemble dans un flacon de 250 ml à bouchon percé pour collecter les condensats,
- un piège à condensats réalisé avec un flacon laveur vide de 500 ml également placé dans le bain réfrigéré. Il agit en tant que sécurité et permet de collecter d'éventuels condensats résiduels,
- un bain réfrigéré à une température d'environ 5°C,
- une pompe à membrane d'un débit maximal de 6 L/min pour aspirer le gaz,
- un débitmètre à flotteur équipé d'une vanne à pointeau pour le réglage du débit de gaz. Ce débitmètre est étalonné pour de l'air à 25°C et une correction basée sur la masse volumique du gaz sera appliquée,
- une vanne trois voies permettant, soit d'évacuer le gaz vers le flux d'air généré par l'aérotherme, soit de remplir une poche de gaz en Tedlar.

Une fois prélevé, le gaz est analysé par chromatographie gazeuse pour mesurer la teneur en H₂S. Le débit de condensats est déterminé en chronométrant le temps de prélèvement et en mesurant la masse collectée au niveau du serpentin et dans le piège. La teneur en goudrons est estimée de manière indirecte en mesurant la teneur en eau des condensats par la méthode Karl-Fisher. On considère alors que la part restante représente l'ensemble des goudrons.



Figure 2-29 : Appareil de mesure Karl-Fisher

2.3 Résultats et discussion

2.3.1 Essais et mesures préliminaires

2.3.1.1 Tests de convoyage

Des essais de convoyage ont été menés avec les deux combustibles visés : plaquettes forestières et granulés de bois. L'objectif est de vérifier le bon fonctionnement des systèmes d'alimentation, de la trappe mobile, d'extraction et du convoyage général à l'intérieur du réacteur.

Les premiers essais de convoyage avec les granulés ont donné de très bons résultats. La trémie remplie se vide correctement en un peu plus de 4 séquences d'alimentation. Les vanes guillotine et papillon n'ont aucun mal à se refermer. Le système de trappe fonctionne correctement : pour un remplissage de la zone de pyrolyse au 2/3 il n'y a pas de création de dôme. On observe une zone de rétention prévisible là où il n'y a pas d'ouverture (figure 2-30).

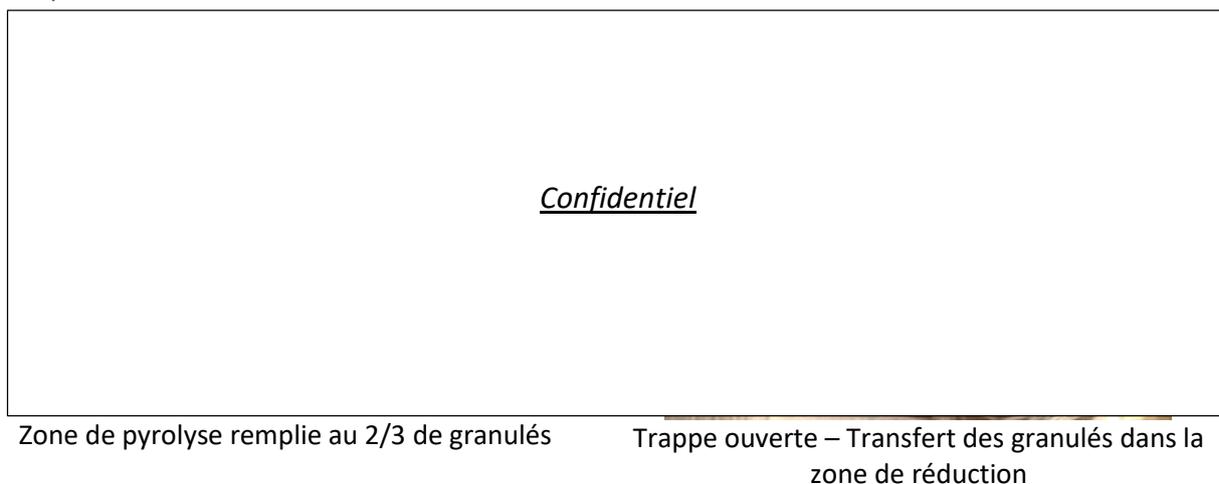


Figure 2-30 : Essais de convoyage avec des granulés

Des tests ont aussi été réalisés avec des plaquettes forestières à la granulométrie variée et une humidité élevée (~30%). Le convoyage de ce produit dans le système d'alimentation a été rendu impossible par la création d'un bouchon, lié à un phénomène de voûte, dans la trémie. Aussi la vanne papillon, située plus bas, avait du mal à s'ouvrir et se refermer posant des problèmes d'automatismes liés aux capteurs de positions. Finalement, une nouvelle tentative, avec de la plaquette plus sèche et à la granulométrie plus homogène et plus adaptée, a permis de valider ces tests de convoyage. La seule modification a porté sur le programme de l'automate, de façon à ce qu'il effectue une répétition de l'ouverture/fermeture de la vanne papillon afin de bien vider le sas.

2.3.1.2 Tests à froid

Avant de lancer la première mise en chauffe, des tests à froid sont impératifs, afin de vérifier le bon fonctionnement de tous les équipements. Ces tests permettent de caractériser l'unité de gazéification d'un point de vue débit, circulation d'air et pertes de charges.

Aussi, en fonctionnement normal le réacteur est maintenu en légère dépression de façon à éviter les fuites de gaz. On s'attend à ce que différentes zones à l'étanchéité non parfaite occasionnent des infiltrations d'air. Il est donc nécessaire de localiser et quantifier ces infiltrations, en s'assurant préalablement que le reste de l'installation soit parfaitement étanche (raccords, etc.).

Au cours de ces essais, les trois éléments principaux : réacteur, échangeur et filtre, ont été caractérisés séparément avec un montage dédié (exemple figure 2-31). Concernant le réacteur, plusieurs configurations de fonctionnement ont été testées : montée en pression, montée en dépression, marche normale (légère dépression), réacteur vide, réacteur plein. Les principales observations sont présentées ci-après.

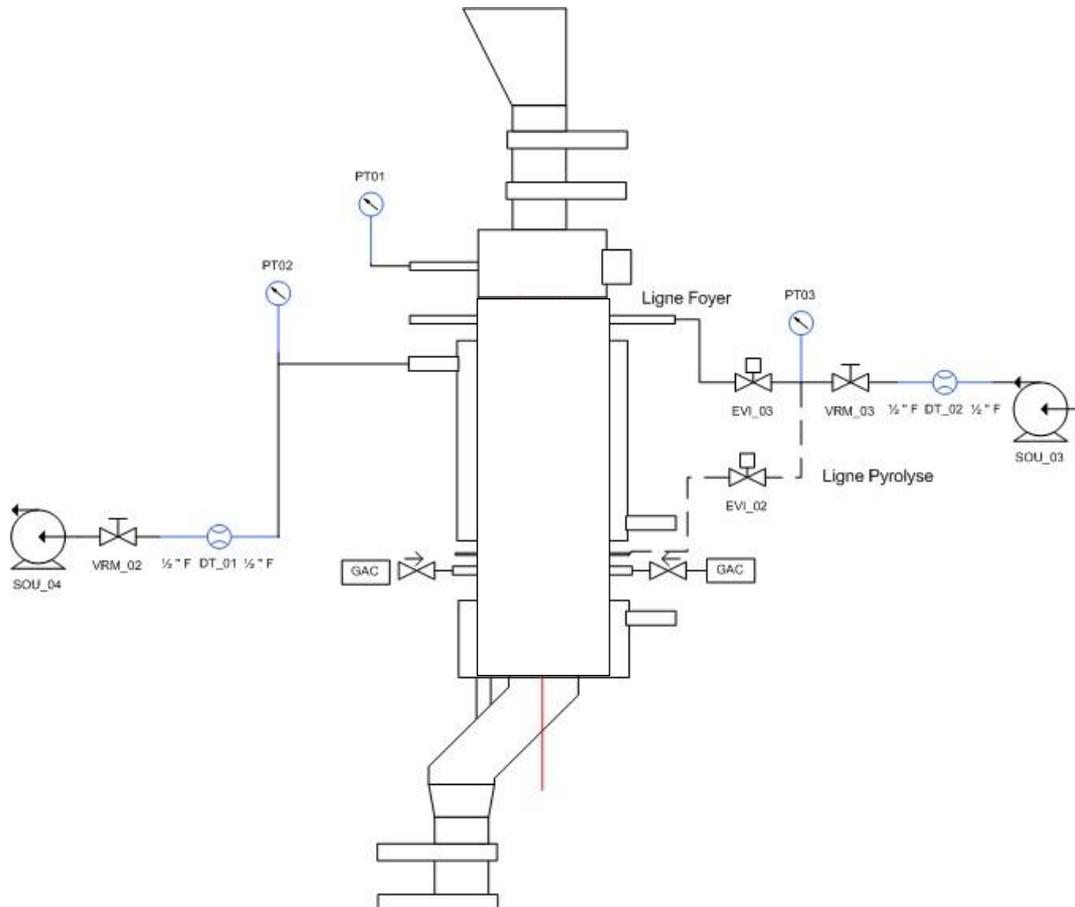


Figure 2-31 : Tests à froid - schéma réacteur

2.3.1.2.a Perte de charge

La perte de charge représente l'énergie perdue par frottement sur les parois lors de l'écoulement d'un fluide. Elle se mesure par la différence de pression entre l'entrée et la sortie et s'exprime donc couramment en pascal ou en bar. Plus cette différence est élevée et plus il faudra de l'énergie pour imposer un débit d'air.

Les résultats ont montré que l'échangeur et le filtre sont responsables d'environ 15 à 20% de la perte de charge totale de l'installation et que les 80% restant sont dus au réacteur. Grâce aux trois sondes de pression, il est possible d'analyser plus finement les pertes de charge du réacteur. En effet, en référence à la figure 2-31:

- $\Delta P1 = PT03 - PT02$: perte de charge du réacteur complet
- $\Delta P2 = PT03 - PT01$: perte de charge liée à la ligne d'injection d'air incluant le brûleur
- $\Delta P32 = PT01 - PT02$: perte de charge du réacteur hors de la ligne d'injection d'air (brûleur)

On obtient ainsi le graphique ci-dessous qui donne l'évolution de la perte de charge en fonction du débit d'air entrant. On constate clairement que la ligne d'injection d'air et, notamment, la géométrie du brûleur sont responsables de la principale perte de charge du réacteur vide. Cette responsabilité est de l'ordre de 90%.

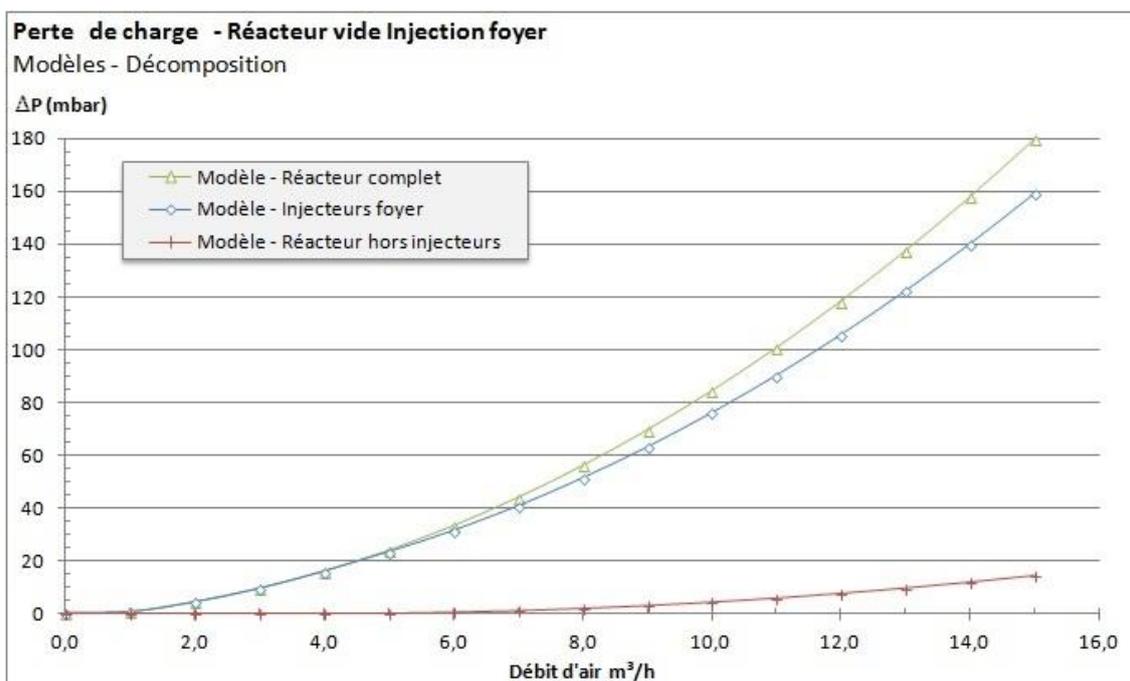


Figure 2-32 : Perte de charge du réacteur selon le débit d'air

Ces mesures ont été reproduites avec le réacteur rempli de granulés. Les résultats obtenus sont similaires et montrent que le lit de bois a une influence négligeable sur la perte de charge du réacteur. Cela a été confirmé par des essais réalisés sur la ligne d'injection d'air située en bas de la zone de pyrolyse. Il s'agit là d'un point important qui justifie la nécessité du système de séparation physique pyrolyse/réduction et qui montre que la perte de charge du lit n'est pas suffisante, pour forcer les gaz de pyrolyse à remonter dans la zone d'oxydation centrale.

2.3.1.2.b *Fuites et infiltrations d'air*

Lorsque l'on monte le réacteur en pression, les fuites se situent principalement au niveau des doubles vannes d'alimentation et d'extraction du bois. Ce résultat était attendu, car la conception de la vanne papillon a été réalisée de manière à tenir la température (250-300°C). La vanne guillotine est également prévue pour des utilisations à haute température (200°C), si bien que l'étanchéité entre la pelle et le guide de pelle est une étanchéité métal/métal et donc moins étanche à l'air qu'un joint élastomère.

A l'aide d'un détecteur de fuites, on observe également de la mousse aux joints de brides. Cela signifie que ces derniers ne sont pas conçus pour un fonctionnement sous pression. Lorsque le réacteur est mis en dépression, des infiltrations par les corps des générateurs d'air chaud s'ajoutent à celles des doubles vannes.

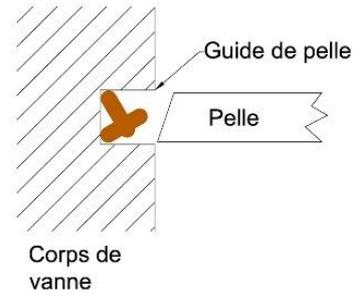


Figure 2-33 : Photo des fuites aux joints de brides

En effet, le clapet anti-retour est monté pour éviter que le flux de gaz sorte du réacteur, donc en mode dépression le clapet s'ouvre.

Au fur et à mesure des essais, une augmentation significative du taux de fuites et d'infiltrations a été observée, suite à l'alimentation répétée du réacteur en granulés de bois.

En effet, des granulés peuvent s'intercaler dans le guide de pelle de la vanne guillotine et l'empêcher de se refermer complètement. Au cours des séquences d'alimentation les capteurs de fin de course ne détectaient pas la fermeture.



Ces essais à froid montrent que le niveau de dépression à l'intérieur du réacteur doit être maintenu à quelques millibars pour limiter les infiltrations. Ces dernières sont localisées aux doubles vannes et aux générateurs d'air chaud. A la fin du démarrage, les clapets anti-retour seront obstrués et un couvercle équipé d'un joint sera placé sur la trémie, pour éviter que ces infiltrations n'influencent la conduite du procédé.

2.3.1.3 Propriétés réelles des combustibles

Les propriétés physico-chimiques des deux combustibles utilisés pour les essais ont été analysées en laboratoire. Les principales grandeurs sont fournies dans le tableau ci-dessous tandis que les résultats complets sont disponibles en annexe n°3.

Tableau 2-6 : Propriétés réelles des combustibles

	Plaquettes	Granulés
Humidité	8%	7%
Masse volumique	240 kg.m ⁻³	700 kg.m ⁻³
Granulométrie	20 à 30 mm	L ~ 10 mm d ~ 5 mm
PCI brut	16 701 kJ.kg ⁻¹	17 367 kJ.kg ⁻¹

Avec une teneur en humidité de 8%, les plaquettes employées possèdent un PCI plus élevé que celui des prévisions utilisées pour le dimensionnement du réacteur. Comme l'ont montré les essais de convoyage, le système d'alimentation actuel ne permet pas de travailler avec des plaquettes plus humides. On s'attend alors à ce que la zone de pyrolyse soit surdimensionnée pour ce type de combustible, étant donné que la phase de séchage est plus rapide.

2.3.1.4 Premiers démarrages

- 1^{ère} stratégie : réacteur vide

Pour réaliser le démarrage du réacteur vide, il a été choisi au départ de produire du charbon à partir de granulés de bois frais. Pour cela, la zone de pyrolyse est remplie de granulés et le système de démarrage à injection d'air chaud permet d'initier la combustion du bois en partie basse de la zone de pyrolyse. Cette combustion fournit la chaleur nécessaire pour pyrolyser le reste du bois. Les gaz de pyrolyse ainsi formés passent dans la zone d'oxydation où une étincelle est générée pour les enflammer. Malheureusement la flamme n'a pu s'établir probablement en raison de températures de parois encore trop faibles et d'un mauvais mélange gaz de pyrolyse/air.

Afin d'éviter un encrassement rapide de l'installation par les goudrons, les essais ont été stoppés et une autre stratégie de démarrage recherchée.

- 2^{ème} stratégie : réacteur rempli de charbon

Cette fois-ci le réacteur est rempli avec du charbon de bois du commerce concassé pour faciliter son convoyage. La montée en chauffe du réacteur est réalisée via la combustion partielle de ce charbon en partie basse de la zone de pyrolyse. Cette oxydation partielle produit également entre 15 et 25% de CO (mesure analyseur gaz). En injectant de l'air et en créant une étincelle, il a alors été possible d'enflammer ces gaz et de maintenir une combustion aboutissant ainsi, à une validation de la circulation des gaz dans l'enceinte du réacteur.

Par ailleurs, ces premiers tests de démarrage ont engendré, de par les hautes températures (>1000°C), des problèmes de déformations et de frottements mécaniques au niveau de la trappe mobile. Il a donc été nécessaire de stopper les essais et reconcevoir une nouvelle pièce (figure 2-34). Le diamètre extérieur de cette dernière a été diminué pour éviter les frottements métal/métal et des joints cordons en fibres céramiques ont été placés afin d'assurer l'étanchéité.



Figure 2-34 : a) Ancienne trappe, b) nouvelle trappe

2.3.2 Essais avec les plaquettes de bois

2.3.2.1 Essai 1.0 : Premier test

L'essai 1.0 fait partie des tous premiers essais réalisés avec de la plaquette de bois. La zone de pyrolyse a été préalablement remplie de charbon jusqu'au niveau du thermocouple TT25, soit une hauteur d'environ 500 mm. Pour cet essai, un thermocouple supplémentaire TT100 a été placé à proximité des injecteurs d'air.

2.3.2.1.a Evolution des températures

La figure 2-35 présente l'évolution des principales températures sur la durée totale de l'essai 1.0. Les différentes phases de fonctionnement sont discutées ci-après. A noter que les sondes TT22, TT32 et TT82 étaient hors service lors de cet essai.

- t = 0:00 à 1:25 - Phase de démarrage

La phase de démarrage est clairement visible sur la figure 2-35-a. La sonde TT31, placée en partie basse de la zone de pyrolyse, mesure des températures proches de 1200°C signe de la combustion du charbon initiée par la génération d'air chaud. A t = 0:20 l'entrée des générateurs d'air chaud est obstruée et le débit d'air « chauffage interne » est fixé à 7 m³.h⁻¹. A t = 0:15 on observe sur la figure 2-35-b une première tentative d'allumage de la flamme qui finit par s'établir à t = 0:40 avec un débit d'air « foyer » fixé à 7 m³.h⁻¹. Quelques minutes après, la sonde TT81 (figure 2-35-c) montre une augmentation de température liée à l'oxydation du charbon en surface du lit.

Celle-ci est provoquée par le passage des produits de combustion des gaz de pyrolyse chauds et la présence d'air encore en excès. A $t = 1:25$ la température minimale dans la zone de pyrolyse dépasse 400°C et l'injection de bois peut démarrer.

- $t = 1:25$ à $2:50$ - Lancement progressif de la gazéification

Un premier sas, correspondant à environ $0,75$ kg de bois, est introduit à $t = 1:25$. On observe immédiatement une chute de la température sur les sondes TT25 et TT26 donnant une indication sur la hauteur du lit. Sur cette période, 5 sas sont injectés soit un débit de bois d'environ $2,7$ $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Globalement la flamme est assez instable et perturbée par l'injection de bois. Cela s'observe aussi sur la figure 2-35-c où TT81 oscille entre 850 et 1000°C . Le débit d'air « foyer » est fixé à 8 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. L'injection d'air « chauffage interne » est réduite à 2 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ puis totalement coupée à $t = 2:05$. Quelques minutes après, entre $t = 2:15$ et $t = 2:50$, la réaction d'oxydation se déplace en surface du lit de réduction où la température indiquée par TT81 atteint 1000°C . Il en découle une augmentation de la teneur en CO du gaz à $20\text{-}25\%_{\text{vol}}$. Cela peut s'expliquer par un excès d'air dans les produits de combustion qui provoque une oxydation partielle du charbon. Pour résoudre cela, le débit d'air « chauffage interne » est fixé à 4 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ et le débit d'air « foyer » est fixé à 6 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, afin « d'aider » la flamme à retourner dans la zone d'oxydation.

- $t = 2:50$ à $4:10$ - Flamme stabilisée en partie haute

La figure 2-35-b montre une bonne stabilité de la flamme dans la zone d'oxydation. La température à proximité des injecteurs d'air avoisine les 1000°C , alors qu'elle est comprise entre 550 et 650°C dans le reste de la zone selon la position du thermocouple. Sur cette période, 7 sas sont injectés soit un débit de bois d'à peine 4 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. A $t = 3:25$ l'alimentation en bois est ralentie afin d'assurer la pyrolyse complète des sas injectés précédemment. Le lit de bois est alors à hauteur de la sonde TT24. Le débit d'air « chauffage interne » est progressivement réduit puis stoppé à $t = 3:35$ et le débit d'air « foyer » est fixé à 10 $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$. On constate une remontée progressive des températures dans la zone de pyrolyse jusqu'à près de 600°C . Cependant, la température dans la zone de réduction passe progressivement en dessous de 800°C . Par ailleurs, on observe une diminution de la hauteur du lit de charbon grâce à un œilleton donnant accès au niveau haut.

A $t = 3:50$ il est décidé d'ouvrir la trappe, afin de recharger la zone de réduction en charbon. La flamme diminue en intensité et devient à nouveau instable, tandis que la température dans la zone de réduction remonte.

- $t = 4:10$ à $5:15$ - Flamme stabilisée en partie basse

Suite à l'ouverture de la trappe, il a été décidé de laisser la réaction d'oxydation s'établir en partie basse du foyer et donc à proximité du lit de charbon. Sur cette période, 7 sas sont injectés soit un débit de bois de $4,8 \text{ kg.h}^{-1}$. Le débit d'air « foyer » est fixé à $10 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ puis réduit progressivement à partir de $t = 4:30$ jusqu'à $6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$, afin de limiter l'oxydation directe du charbon dans la zone de réduction. On observe ainsi une baisse de la teneur en CO_2 dans le gaz produit. La température en surface du lit de réduction se stabilise autour de 1000°C , tandis que dans la zone de pyrolyse les températures tendent à diminuer au fur et à mesure que le bois est injecté. A la fin de cette période, la hauteur de lit de bois se situe toujours au niveau de TT24.

- $t > 5:15$ - Mise en arrêt

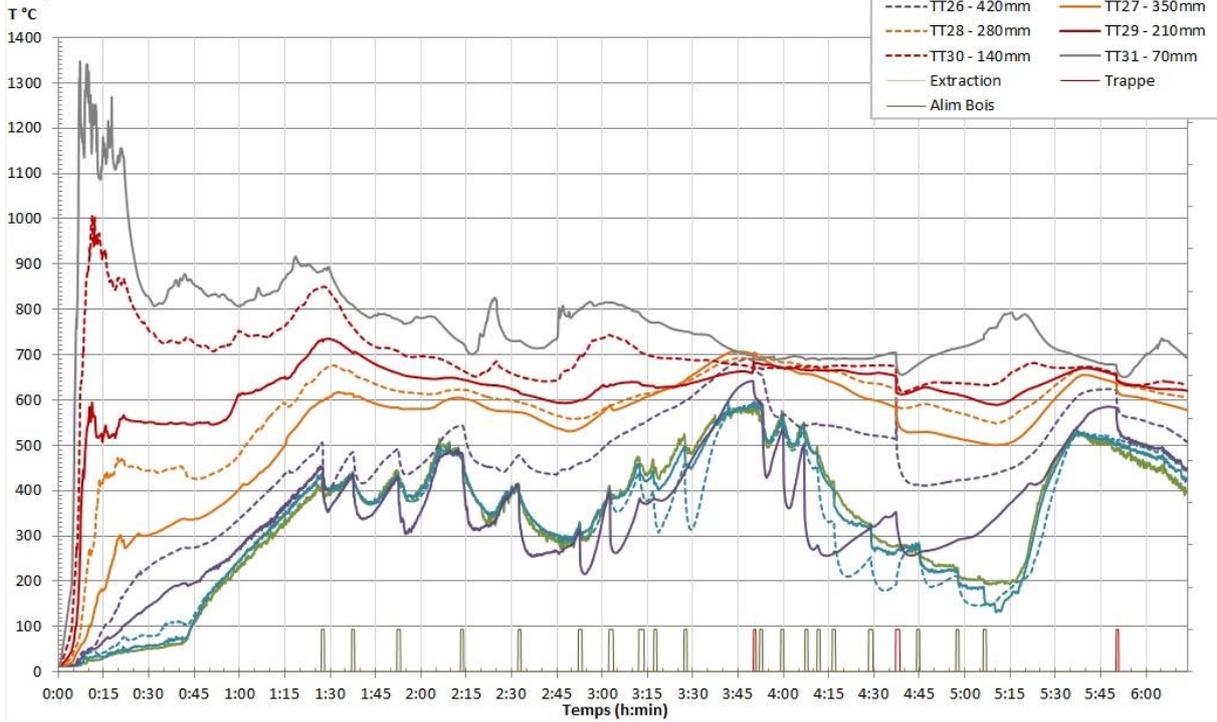
Le dernier sas de bois est injecté à $t = 5:05$. Dix minutes après le débit d'air « chauffage interne » est réactivé à $3 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ pendant cinq minutes, afin que la flamme remonte en partie haute de la zone d'oxydation. Le débit d'air « foyer » est augmenté à $11 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ pour assurer la combustion complète des gaz de pyrolyse et des goudrons. A $t = 5:35$ la température dans la zone de pyrolyse dépasse 500°C , laissant penser que la conversion du bois en charbon s'achève. Le débit d'air « foyer » est donc réduit progressivement à $6 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$ et la flamme baisse d'intensité. A $t = 5:45$ la température dans la zone de réduction commence à remonter, signe d'un excès d'air, et qui signifie donc une baisse de la production de gaz de pyrolyse. A $t = 5:50$ la trappe est ouverte afin de recharger la zone de réduction pour le prochain essai. Le débit d'air foyer est réduit progressivement jusqu'à être totalement coupé à $t = 6:10$, puis l'aspiration du gaz est arrêtée.

Chapitre 2

Etude expérimentale d'une unité pilote de gazéification

Températures centre pyrolyse - Essai 1.0

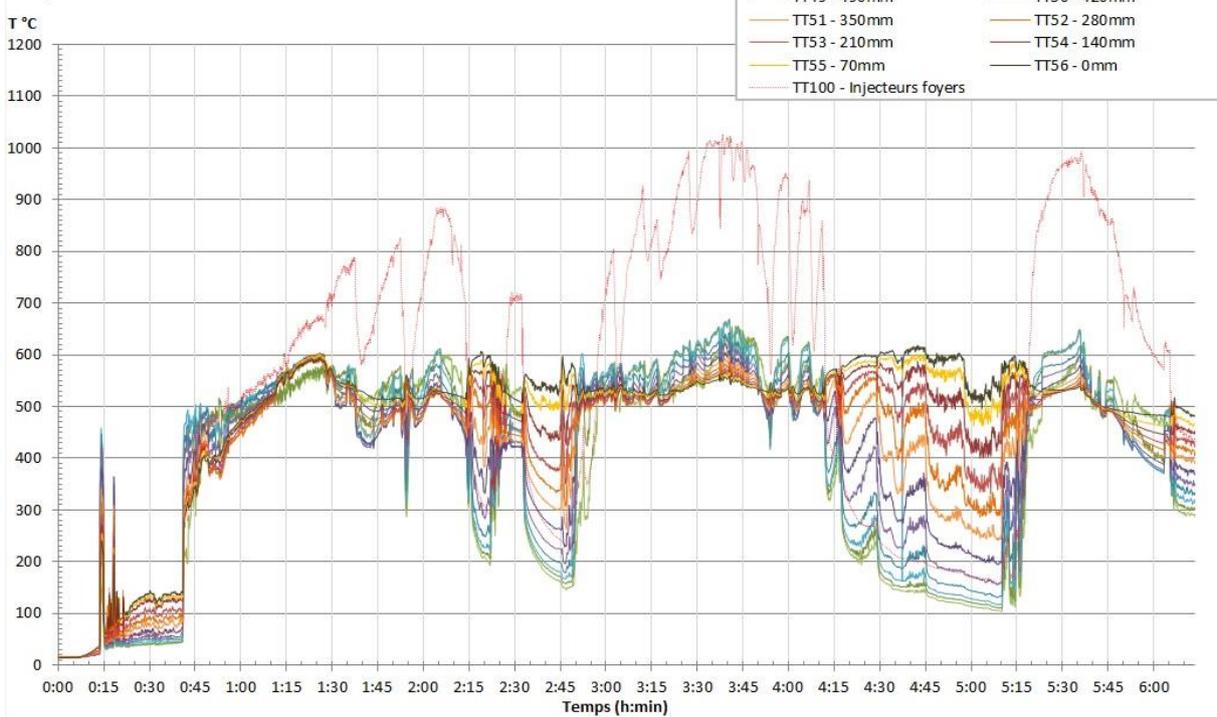
Plaquettes de bois



a)

Températures centre foyer - Essai 1.0

Plaquettes de bois



b)

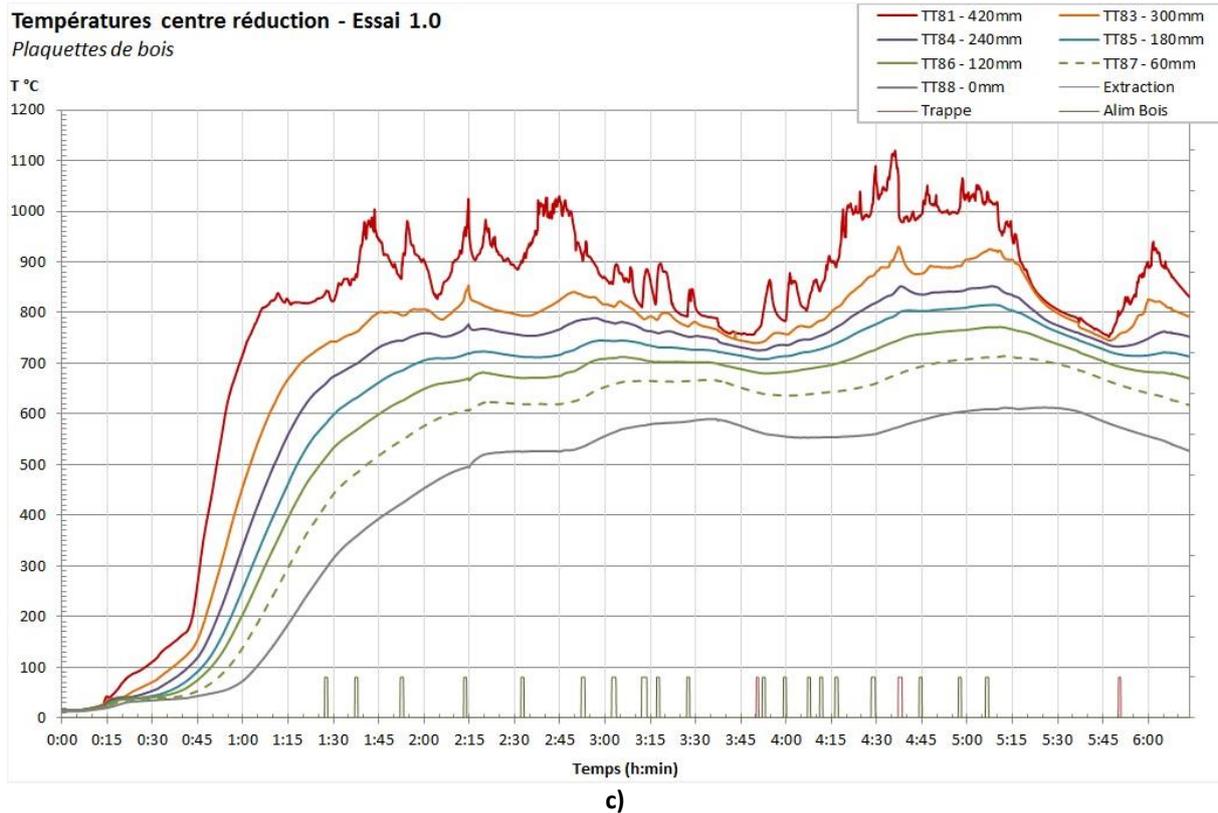


Figure 2-35 : Essai 1.0 ; a) Températures au cœur de la zone de pyrolyse ; b) Températures dans la zone d'oxydation centrale ; c) Températures au cœur de la zone de réduction

2.3.2.1.b Evolution de la composition du gaz

La figure 2-36 présente la composition du gaz enregistrée par l'analyseur sur la durée totale de l'essai. Sur la plage comprise entre $t = 2:10$ et $t = 5:15$ qui correspond à deux fonctionnements plus ou moins stabilisés, on observe clairement une modification de la composition du gaz selon la position de la flamme. On constate que la teneur en CO suit directement l'évolution de la température des premiers centimètres du lit de charbon. La température dans cette zone doit être au moins supérieure à 900°C pour que la concentration en CO dépasse $15\%_{\text{vol}}$. La concentration en H_2 est aussi liée, dans une moindre mesure, à cette température. On observe, aussi, que chaque injection de bois provoque un pic de production d' H_2 lié au séchage et à la production de vapeur d'eau dans la zone de pyrolyse. Ces observations sont cohérentes avec les conclusions de F. Mermoud [6] et Tagutchou [8] (cf. partie 1.2.1.4 du chapitre 1) qui ont montré que la réaction de gazéification du charbon au CO_2 a une cinétique 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau et que celle-ci augmente avec la température.

On constate aussi que la teneur en CH₄ reste inférieure à 2%_{vol} et qu'il s'agit là d'un indicateur d'un faible taux de goudrons dans le gaz. En effet les goudrons et le CH₄ proviennent des gaz de pyrolyse, donc si l'on retrouve du CH₄ dans le gaz en sortie, cela signifie que l'étape d'oxydation n'est pas complète et qu'il reste des hydrocarbures dans le gaz de synthèse.

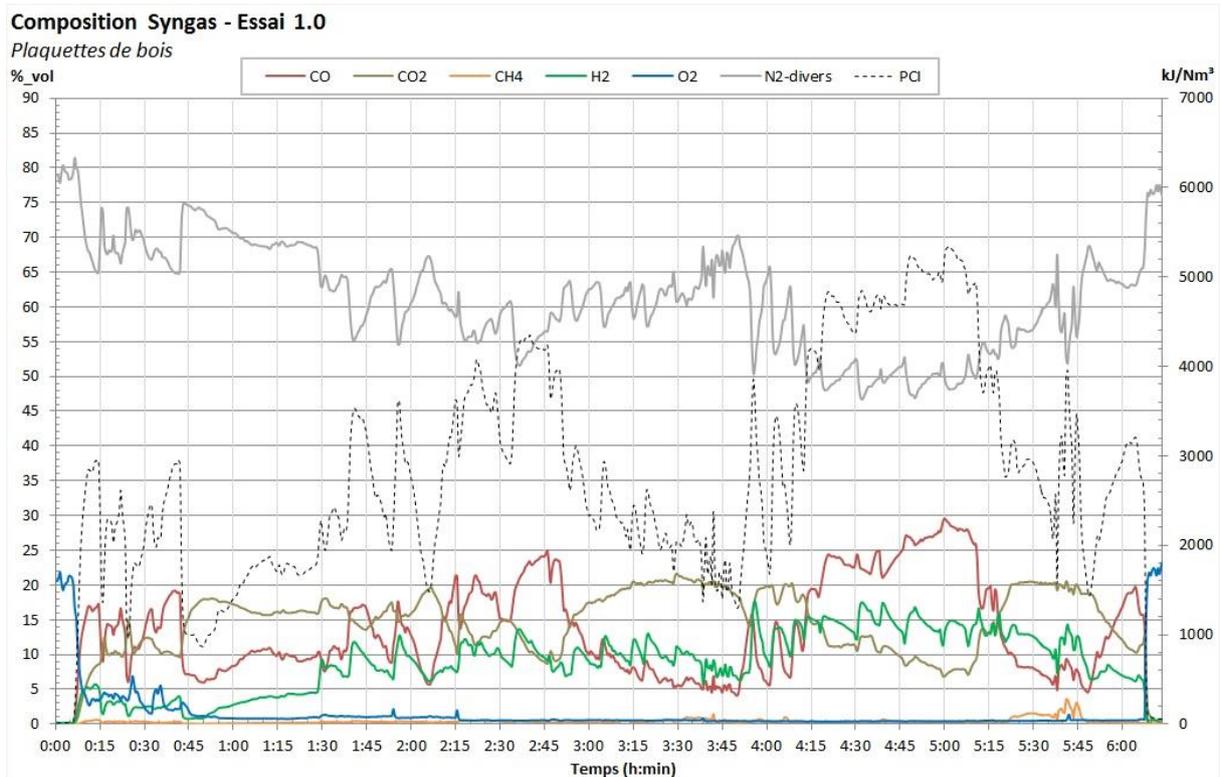


Figure 2-36 : Essai 1.0 - Composition du gaz

2.3.2.1.c Conclusion sur cet essai

L'essai 1.0 montre que la réaction d'oxydation doit être proche de la zone de réduction, pour que les réactions de gazéification se réalisent dans de bonnes conditions de températures ($T > 900^{\circ}\text{C}$). Ceci laisse penser que les longueurs de la zone de pyrolyse et du foyer sont trop élevées. La réaction d'oxydation doit cependant rester au niveau de la zone de pyrolyse, pour fournir la chaleur nécessaire à la conversion du bois en charbon. Deux solutions sont donc proposées à la suite de cet essai :

- augmenter le débit de bois afin de produire plus de gaz de pyrolyse et donc augmenter la puissance de la flamme,
- augmenter la longueur des injecteurs de façon à diminuer la longueur de la zone de pyrolyse utilisée.

2.3.2.2 Essai 1.2 - Zone de pyrolyse réduite de 50%

La zone de pyrolyse a été préalablement remplie de charbon jusqu'au niveau du thermocouple TT27, soit une hauteur d'environ 350 mm. Six injecteurs montés sur le brûleur injectent l'air à hauteur de TT50, soit l'utilisation d'environ 50% des zones pyrolyse/oxydation. Les deux autres injecteurs restent à proximité de l'électrode. Pour cet essai, le système de prélèvement a été installé pour la mesure de la teneur en goudrons et en H₂S.

2.3.2.2.a Evolution des températures et de la composition du gaz

La figure 2-37 présente l'évolution des principales températures sur la durée correspondant au prélèvement du gaz pour l'analyse des goudrons. La phase de démarrage n'est donc pas incluse. Les différentes phases de fonctionnement sont discutées ci-après. A noter que la sonde TT29 était hors service lors de cet essai. L'injection d'air « chauffage interne » a été utilisée uniquement pour la phase démarrage et a été complètement stoppée par la suite. La température du gaz en sortie du réacteur variait entre 500 et 600°C. Sa composition est présentée sur la figure 2-38.

- t = 4:10 à 4:50 - Pseudo gazéification

Le débit de bois est fixé à 7 kg.h⁻¹ depuis t = 3:40 et le débit d'air « foyer est de 8 m³.h⁻¹. La figure 2-37-a montre des températures en surface du lit de pyrolyse inférieures à 400°C. Le bois injecté arrive donc dans les zones « froides » où la température ne dépasse pas 200°C. Il sèche mais ne pyrolyse pas. Les gaz produits sont alors constitués en grande partie de vapeur d'eau ce qui explique les faibles températures dans la zone d'oxydation. L'air, en excès, provoque une oxydation partielle du charbon dans la zone de réduction aboutissant à une production d'environ 20%_{vol} de CO. La présence de vapeur agit également comme agent gazéifiant expliquant les 10%_{vol} d'H₂. La teneur en CH₄, proche de zéro, confirme le faible taux de pyrolyse du bois. A t = 4:50 l'ouverture de la trappe est enclenchée.

- t = 4:50 à 5:40 - Démarrage de la pyrolyse

Suite à l'ouverture de la trappe, le bois, plus ou moins sec, descend dans des zones où la température est plus élevée. La production des gaz de pyrolyse augmente permettant à la réaction d'oxydation de gagner en puissance. A t = 5:00, le débit d'air « foyer est augmenté à 9 m³.h⁻¹ et à t = 5:15 l'injection de bois est stoppée afin de laisser le temps aux sas

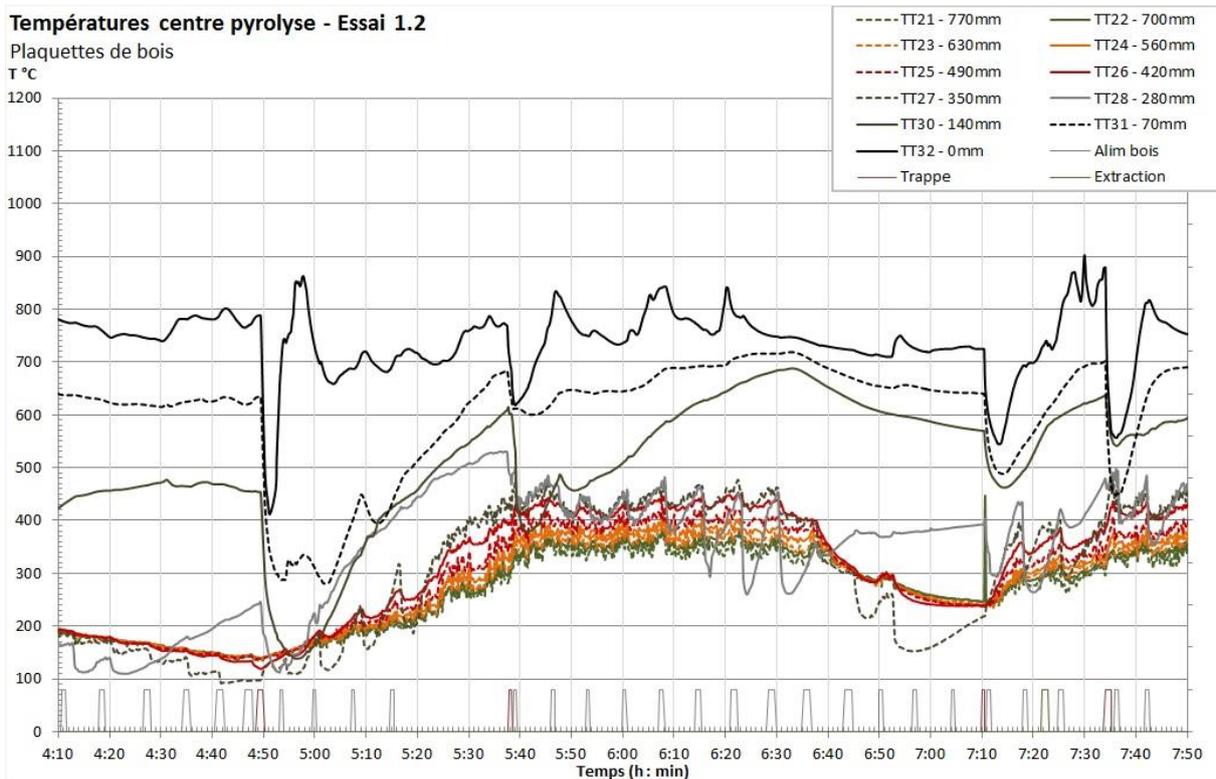
précédents de finir de pyrolyser. Les températures mesurées par le groupe de sonde TT53 à TT56 ne cessent d'augmenter pour atteindre près de 1000°C. Les produits de combustion formés contiennent de moins en moins d'air et les températures dans la zone de réduction diminuent en dessous de 700°C. L'oxydation partielle du charbon en présence d'O₂ ne s'opère plus et ne fournit plus de chaleur aux réactions de gazéification endothermiques. La température des produits de combustion, pourtant à 1000°C, n'est alors pas suffisante. En effet, ils fournissent de la chaleur à la zone de pyrolyse à des températures comprises entre 500 et 700°C, si bien qu'ils arrivent sur le lit de charbon à des températures finalement plus basses de l'ordre de 800 à 900°C. On observe, en effet, une diminution de température entre la sonde TT56, située en bas de la zone d'oxydation et la sonde TT53, située au cœur de la flamme. En sortie la teneur en CO₂ dépasse 25%_{vol} et la teneur en H₂ est proche de 20%_{vol}. A contrario la teneur en CO a diminué à 10%_{vol}. On constate que la réaction « C + H₂O → CO + H₂ » devient prépondérante par rapport à la réaction « C + CO₂ → 2CO » conformément à ce qui a été observé sur l'essai 1.0. On observe, aussi, une teneur en CH₄ plus élevée qui laisse penser que le débit d'air pourrait être augmenté, pour oxyder d'avantage les hydrocarbures contenus dans les gaz de pyrolyse. A t = 5:40 les températures dans la zone de pyrolyse ont atteint 400°C. L'ouverture de la trappe est enclenchée et l'alimentation en bois est relancée.

- t = 5:40 à 6:30 - Régime stabilisé

Durant ces 50 min, le débit de bois est fixé à 6,5 kg.h⁻¹ et le débit d'air « foyer » est de 8,5 m³.h⁻¹. On observe globalement une bonne stabilité des températures dans le réacteur et de la composition du gaz. Cependant cette dernière ne correspond pas totalement aux attentes, notamment sur le rapport CO/CO₂. La teneur en CO est en moyenne de 10%_{vol} et celle du CO₂ de 25%_{vol} alors que l'on désire l'inverse. Encore une fois l'explication se trouve dans la température trop faible de la zone de réduction. La teneur en H₂, supérieure à 15%_{vol}, est quant à elle satisfaisante. La température dans la zone de pyrolyse dépasse tout juste 400°C et peine à augmenter malgré des températures de paroi du foyer (côté zone de pyrolyse) dépassant les 700°C.

- t = 6:30 à 7:50 – Changement de régime

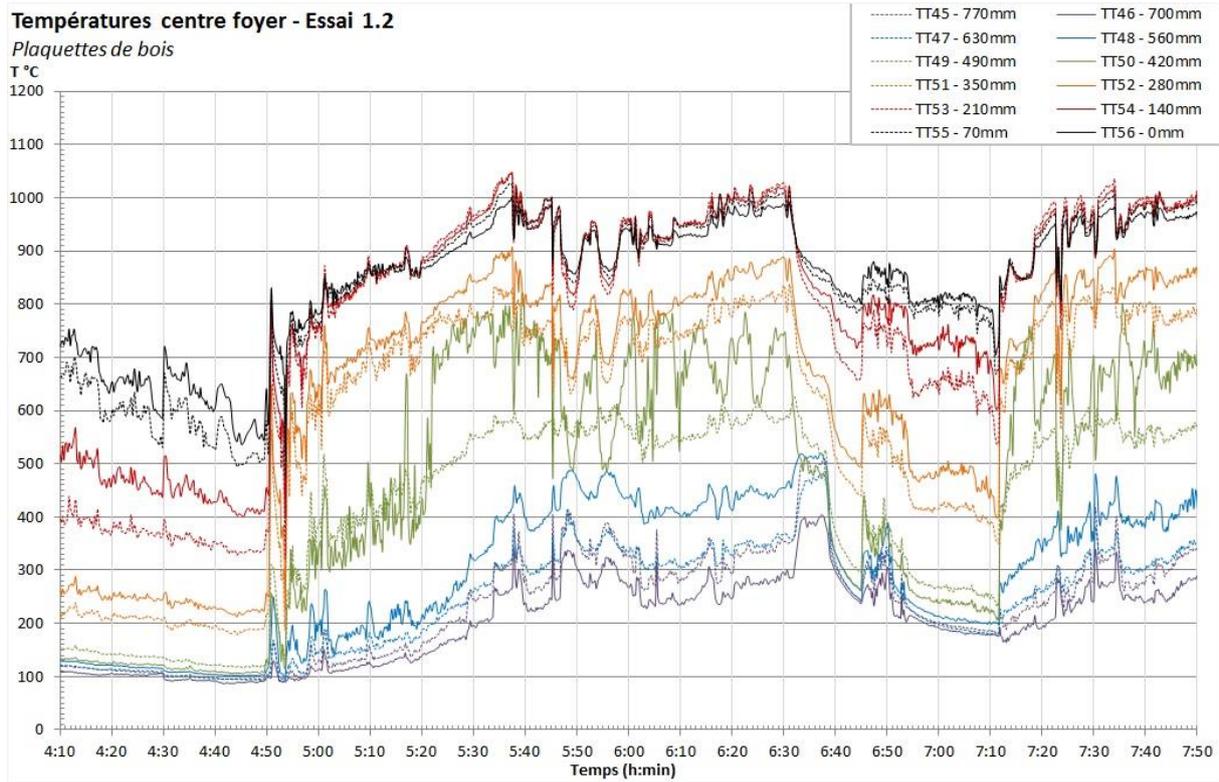
Suite à l'injection d'un sas de bois à t = 6:30, on observe un changement brutal des températures. Le débit de bois est maintenu à 6,5 kg.h⁻¹. La température dans le foyer descend à 800°C alors que celle dans la zone de réduction augmente et dépasse 900°C. Cette évolution de température ne peut être liée qu'à une modification de la quantité et de la nature combustible des gaz de pyrolyse. L'air se retrouve à nouveau en excès provoquant, d'une part, la chute des températures dans le foyer et, d'autre part, l'oxydation du charbon dans la zone de réduction. Cela est confirmé par l'analyse des gaz montrant une augmentation brutale de la teneur en CO et une baisse de la teneur en H₂ et CO₂. A t = 6:45 le débit d'air foyer est réduit à 7 m³.h⁻¹ pour limiter le phénomène. Suite à la baisse d'intensité de la flamme centrale, la température dans la zone de pyrolyse est descendue logiquement sous les 300°C. A t = 7:10 l'ouverture de la trappe est enclenchée et permet au lit de bois de descendre dans des zones où la température est plus élevée afin de réactiver la pyrolyse. La flamme regagne en intensité. Le débit d'air « foyer » est à nouveau fixé à 8,5 m³.h⁻¹ et les températures retrouvent le niveau de stabilité observé sur la période précédente. A t = 7:50 le réacteur est mis en phase d'arrêt et la hauteur du lit de charbon dans la zone de pyrolyse se situe au niveau de TT28.



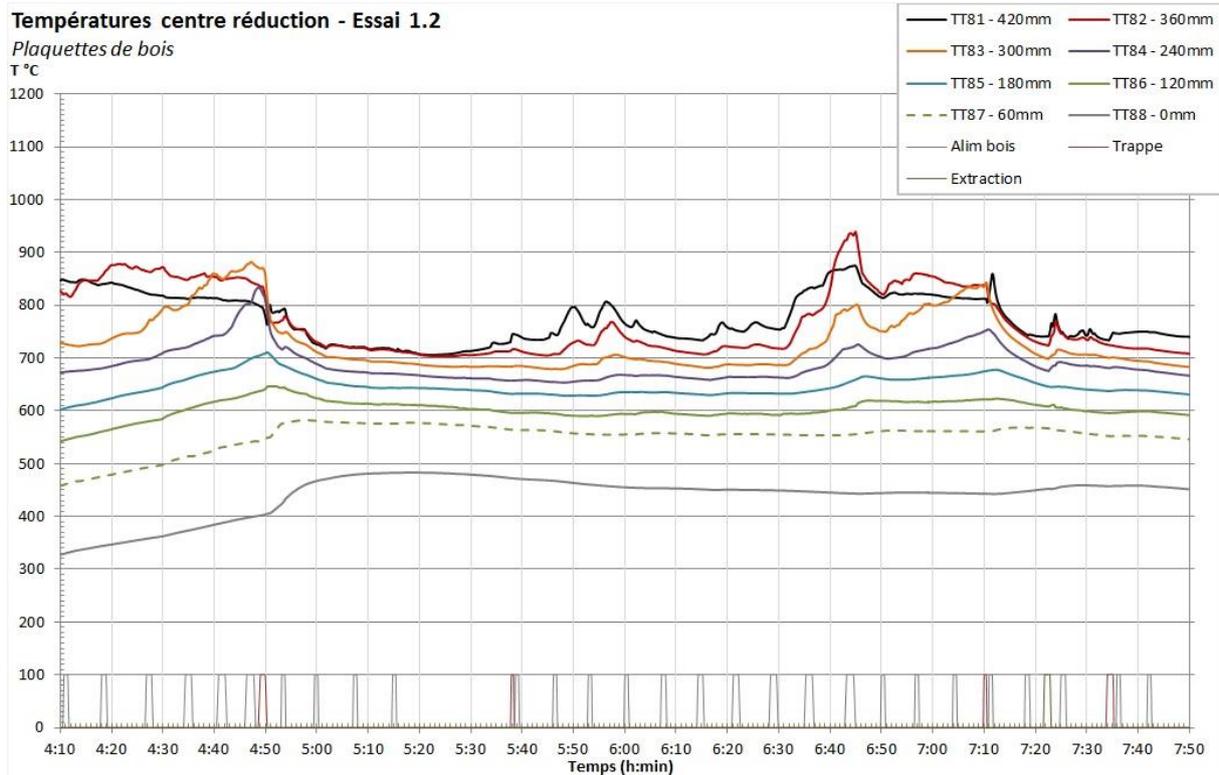
a)

Chapitre 2

Etude expérimentale d'une unité pilote de gazéification



b)



c)

Figure 2-37 : Essai 1.2 ; a) Températures au cœur de la zone de pyrolyse ; b) Températures dans la zone d'oxydation centrale ; c) Températures au cœur de la zone de réduction

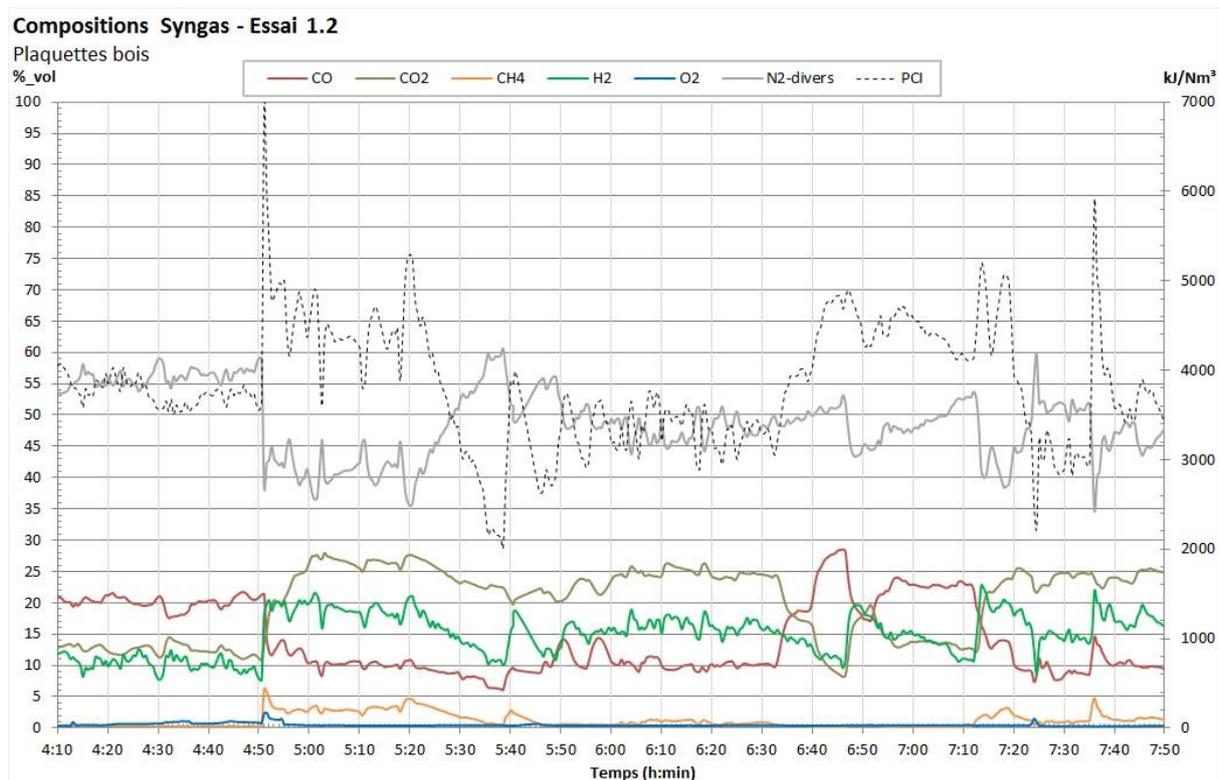


Figure 2-38 : Essai 1.2 - Composition du gaz

2.3.2.2.b Bilans matière et énergie

Les bilans matière et énergie sont réalisés sur la plage de fonctionnement présentée par la figure 2-37 soit entre $t = 4:10$ et $t = 7:50$. Vu les différents régimes de fonctionnement observés, il s'agit ici de valeurs moyennées sur la durée totale de la plage soit 3h40. Les résultats sont présentés dans le tableau 2-7.

Le débit de bois consommé en moyenne sur la plage est de $5,5 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui représente une puissance entrante de $25,6 \text{ kW}$ sur la base d'un PCI mesuré à $16,7 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Le débit d'air moyen est de $8,3 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$, ce qui donne un facteur d'air de 0,35. Il pourrait être augmenté, ce qui permettrait d'être en léger excès d'oxygène sur la combustion des gaz de pyrolyse et donc, augmenter la température dans la zone de réduction par oxydation partielle du charbon.

La composition du gaz de synthèse est conforme, en partie seulement, aux attentes, la teneur en CO_2 étant encore trop élevée comparée à celle du CO. Le débit du gaz est calculé par la méthode du gaz traceur sur le N_2 , on obtient ainsi une production de $13,2 \text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ à 20°C . Le PCI du gaz est déterminé à partir de la teneur en CO, en H_2 et en CH_4 . Il est de $3,5 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$ et donc plutôt faible comparé à la littérature.

Chapitre 2
Etude expérimentale d'une unité pilote de gazéification

La puissance en sortie sur le gaz est donc de 13 kW ce qui représente un rendement de gazéification de 50,8%. En comparaison, les constructeurs Ankur ou XyloWatt annoncent dans leur documentation technique des rendements de gazéification compris en 75 et 85%.

Tableau 2-7 : Bilans matière et énergie de l'essai 1.2

Bilan Bois			
Humidité	%wb	8%	
PCI du bois brut	PCI_bois	16,70	MJ.kg ⁻¹
		4,64	kWh.kg ⁻¹
Masse en bois d'un SAS	m_sas	0,75	kg
Nombre de SAS sur la période	N_sas	27	
Quantité totale brute	Qtot_b	20,25	kg
Débit de bois brut	qm_b	5,5	kg.h ⁻¹
Débit de bois sec	qm_bs	5,1	kg.h ⁻¹
Puissance entrante bois	P_b	25,6	kW
Bilan air			
Débit d'air moyen (à 20°C)	qv_air	8,3	m ³ .h ⁻¹
Pouvoir comburivore à la stœchiométrie	Va_sto	4,6	m ³ air/kgBois-sec
Pouvoir comburivore réel	Va_reel	1,6	m ³ air/kgBois-sec
Facteur d'air	λ _g	0,35	
Teneur azote	Xair_N2	78	%_vol
Débit de N ₂	qv_N2	6,5	m ³ .h ⁻¹
Bilan syngas			
Teneur en CO		14,2	%_vol
Teneur en H ₂		15,0	%_vol
Teneur en CO ₂		20,2	%_vol
Teneur en CH ₄		1,2	%_vol
Teneur en N ₂		48,9	%_vol
Débit de syngas moyen (<i>calculé à 20°C</i>)	Qv_syngas	13,2	m ³ .h ⁻¹
PCI du syngas (<i>calculé à 20°C</i>)	PCI_gaz	3532	kJ.m ⁻³
		0,98	kWh.m ⁻³
Puissance en sortie sur le syngas	P_gaz	13,0	kW
Rendement gazéification	η _{gaz}	50,8%	

2.3.2.2.c *Estimation de la teneur en goudrons*

Durant la période présentée par la figure 2-37 un débit constant de gaz a été prélevé dès la sortie de réacteur, afin de collecter et quantifier les condensats (figure 2-39). Les différentes mesures et résultats, présentés dans le tableau 2-8, sont ramenés à un gaz à 700°C, afin de se placer dans les conditions futures de fonctionnement avec la pile SOFC. On estime ainsi la teneur en goudrons à 150 mg.m⁻³ de gaz bruts. Ce résultat est situé dans les valeurs basses des réacteurs à lit fixe co-courant et étagé. A titre de comparaison, le procédé Viking [11] annonce une teneur de 25 mg.m⁻³ en sortie du réacteur.

Il s'agit d'un résultat encourageant pour la suite du développement du projet car, comme on l'a vu, le fonctionnement du réacteur n'était pas complètement stabilisé et optimisé au niveau des températures.

Tableau 2-8 : Calculs et expression de la teneur en goudrons

Données			
Masse volumique air à 25°C	$\rho_{\text{air-25}}$	1,2	kg.m ⁻³
Masse volumique du gaz épuré à 10°C	$\rho_{\text{gaz-10}}$	1,15	kg.m ⁻³
Mesures et corrections			
Débit volumique de gaz mesuré à 10°C	$qv_{\text{p-gaz-m}}$	225	L.h ⁻¹
Débit volumique de gaz corrigé à 10°C	$qv_{\text{p-gaz-c}}$	230	L.h ⁻¹
Débit massique de gaz	$qm_{\text{gaz-e}}$	264	gr.h ⁻¹
Temps de prélèvement	tp	3,67	h
Masse de condensats prélevés	m_{cond}	100	gr
Débit de condensats	qm_{cond}	27,3	gr.h ⁻¹
Teneur en condensats	$x_{\text{cond-gaz-sec}}$	114,5	gr.m ⁻³
Titre en eau des condensats	$x_{\text{eau-cond}}$	99,50	% _m
Teneur en goudrons des condensats	$x_{\text{tar-cond}}$	0,50	% _m
Calculs sur gaz « brut » à 700°C			
Débit gaz brut	$qm_{\text{gaz-brut}}$	291,6	gr.h ⁻¹
Teneur en condensats	$x_{\text{cond-gaz-bru}}$	9,35	% _m
	t		
Teneur en eau dans les gaz brut	$x_{\text{eau-gaz-brut}}$	9,31	% _m
Teneur en goudrons dans les gaz brut	$xm_{\text{tar-gaz}}$	0,047	% _m
Masse volumique des gaz brut	$\rho_{\text{gaz-700}}$	0,318	kg.m ⁻³
Teneur en CO		12,33%	% _{vol}
Teneur H ₂		13,05%	% _{vol}
Teneur CO ₂		17,61%	% _{vol}
Teneur en CH ₄		1,05%	% _{vol}
Teneur N ₂		42,53%	% _{vol}
Teneur en vapeur d'eau		13,42%	% _{vol}
Teneur en goudrons (C ₁₀ H ₈)		94,82	ppmv
Teneur en goudrons dans les gaz bruts à 700°C		148,7	mg.m⁻³



Figure 2-39 : Essai 1.2 - Condensats collectés par le serpentin

2.3.2.2.d Teneur en H_2S et bilan sur le soufre

Au cours de cet essai, trois poches de 3 litres de gaz et une poche de 50 litres ont été prélevées à différents instants. Les résultats d'analyses sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2-9 : Mesure de la teneur en H_2S

Poche	P_03	P_04	P_01	P_50L
Instant	t = 6:12	t = 6:46	t = 6:50	t = 6:55 à 7:08
H_2S	36 ppmv	2 ppmv	21 ppmv	12 ppmv

Globalement, la teneur moyenne en H_2S peut être considérée comme faible et sans impact pour la plupart des applications de valorisation du gaz de synthèse. Cependant, pour les SOFC standards, ces valeurs dépassent les seuils de tolérances évalués dans le chapitre 1 (page 85). De plus, on observe une disparité des résultats, selon l'instant du prélèvement, corrélée à la composition du gaz de synthèse et aux températures dans le réacteur. Il semblerait que l' H_2S soit principalement produit pendant la pyrolyse, car lorsque la poche P_04 a été prélevée à t = 6:46, la production de gaz de pyrolyse était faible et l'air injecté dans le foyer était en excès. Cependant, une étude plus approfondie serait nécessaire.

Les analyses réalisées sur la plaquette de bois, présentées en annexe n°3, donnent une teneur en soufre de $229 \text{ mg.kg}_{\text{sec}}^{-1}$. Celle-ci, ramenée au débit de bois sec consommé,

représente un débit massique de soufre de 1167 mg.h^{-1} . En prenant une teneur moyenne en H_2S de 20 ppmv, on constate que le débit massique de soufre converti en gaz est de 353 mg.h^{-1} soit environ 30% du débit entrant. Le reste étant principalement dans les cendres. Si l'on considère maintenant que la totalité du soufre contenu dans la biomasse est convertie en H_2S , la teneur dans le gaz ne devrait pas dépasser 66 ppmv. Le détail des calculs est fourni en annexe n°4.

2.3.2.2.e Conclusion sur cet essai

A travers l'essai 1.2, on constate que le régime de fonctionnement optimal n'a pas été atteint et des améliorations sont encore possibles. La température de pyrolyse, établie en moyenne à 400°C , est un peu faible pour produire suffisamment de gaz combustibles pour la zone d'oxydation. Une température proche de 500°C serait plus adaptée et permettrait d'absorber les perturbations liées aux injections de bois. On observe donc un couplage fort entre la zone de pyrolyse et la zone d'oxydation. L'augmentation de la longueur des injecteurs d'air «foyer» a permis un rapprochement de la flamme centrale vers la zone de réduction, et d'atteindre des températures de 1000°C dans le foyer. Cependant cela n'est toujours pas suffisant pour obtenir des températures supérieures à 900°C dans la zone de réduction. L'explication peut être illustrée par la figure ci-dessous.

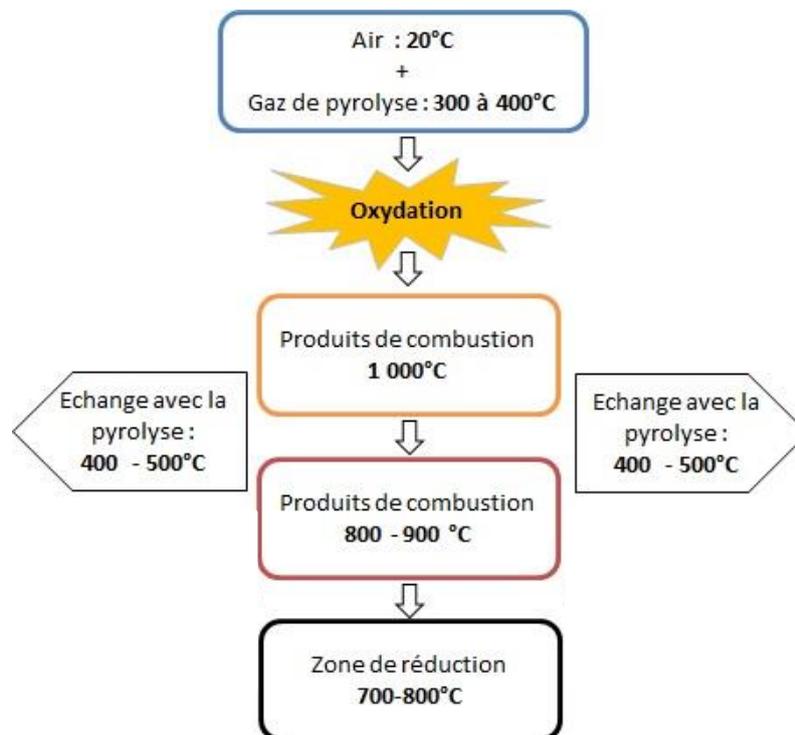


Figure 2-40 : Illustration des échanges thermiques Oxydation/Pyrolyse/Réduction

Les produits de combustion, dont la température est de 1000°C, échangent de la chaleur avec la zone de pyrolyse à des niveaux de températures compris entre 400 et 500°C. Ils sont donc nécessairement refroidis et arrivent dans la zone de réduction à des températures inférieures à 900°C. Avec cette configuration, il est donc impossible d'obtenir des températures plus élevées dans cette dernière zone sans un apport supplémentaire de chaleur. Ce dernier peut être réalisé par :

- une augmentation du débit de bois et donc de l'énergie entrante,
- un excès d'air dans la zone d'oxydation de façon à créer une oxydation partielle du charbon,
- un préchauffage de l'air afin d'augmenter la température des produits de combustion.

L'emploi d'un combustible plus humide, qui demanderait une énergie de séchage supplémentaire, paraît donc compliqué avec cette configuration.

Les résultats du bilan matière et énergie reflètent l'évolution des températures dans le réacteur. Le rendement de gazéification obtenu, lors de cet essai, est de l'ordre de 50% pour une puissance entrante de 25 kW. Associé à une SOFC avec un rendement bas de 40%, on obtiendrait un rendement électrique global de 20%, soit équivalent aux installations actuelles utilisant un moteur à gaz et un réacteur de gazéification optimisé. Ce résultat est donc prometteur et offre une marge de progression intéressante.

La teneur en goudron mesurée donne un ordre de grandeur compris entre 100 et 200 mg.m⁻³. L'optimisation des températures dans le réacteur devrait permettre d'abaisser cette valeur. La teneur en H₂S semble augmenter avec les températures dans le réacteur. Elle est cependant limitée par la teneur en soufre de la biomasse en entrée.

2.3.3 Essais avec les granulés de bois

2.3.3.1 Essai 0.5

L'essai 0.5 a été réalisé à la suite de l'essai 1.2⁷. La zone de pyrolyse est donc remplie à hauteur du thermocouple TT28, soit une hauteur d'environ 280 mm. L'objectif est d'augmenter l'énergie entrante en utilisant un débit de bois plus important. Pour cet essai, le système de prélèvement a été installé pour la mesure de la teneur en goudrons et en H₂S. Malheureusement, un problème d'infiltration d'air juste avant le serpentin n'a pas permis d'exploiter correctement les résultats.

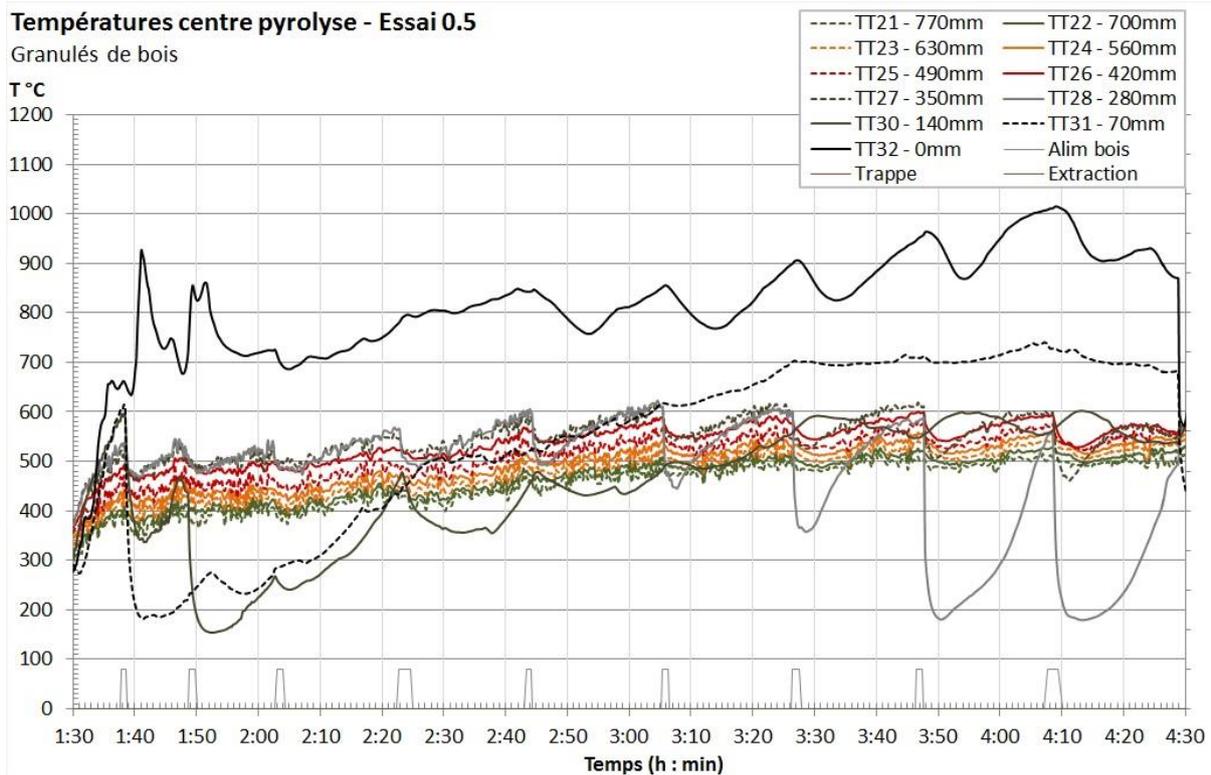
2.3.3.1.a Evolution des températures

La figure 2-41 présente l'évolution des principales températures sur la durée comprise entre t = 1:30 et t = 4:30 correspondant au régime stabilisé. A noter que la sonde TT29 était hors service lors de cet essai. L'injection d'air « chauffage interne » a été utilisée uniquement pour la phase démarrage et a été complètement stoppée par la suite. Au cours de cette mise en chauffe, deux sas de bois ont été injectés à 20 minutes d'intervalle et l'ouverture de la trappe a été enclenchée à t = 1:30.

Le débit de bois fixé sur cette plage de fonctionnement est de 10,5 kg.h⁻¹ et le débit « foyer » est réglé à 12 m³.h⁻¹. L'injection de bois à t = 1:38 montre un lit de bois à hauteur des sondes TT31 et TT30 suite à l'ouverture de la trappe. Les températures de la paroi foyer à ce niveau (sondes TT43 et TT42) dépassent 700°C et la pyrolyse du bois démarre facilement. On observe ainsi des températures dans la zone d'oxydation proche de 1000°C. A t = 2:30 celles-ci vont se stabiliser entre 1000 et 1100°C. Les températures de la paroi foyer sont de 950 à 1000°C et permettent au lit d'atteindre 600°C dans la zone de pyrolyse. Entre t = 2:20 et 3:20 le lit de bois doit se situer au niveau de TT29 qui, si la sonde avait fonctionné, aurait l'allure de la sonde TT28 entre t = 3:20 et 4:20. Il est d'ailleurs possible d'estimer le temps nécessaire à la pyrolyse d'un sas de bois. En effet, suite à l'injection d'un sas à t = 3:46, on constate que la température indiquée par TT28 met environ 20 minutes à remonter au-dessus de 500°C. On peut donc supposer, dans le cadre d'un équilibre thermique gaz/solide, qu'il faut entre 20 et 30 minutes pour effectuer la pyrolyse des 3,5 kg, soit une vitesse de conversion comprise entre 7 et 10,5 kg.h⁻¹.

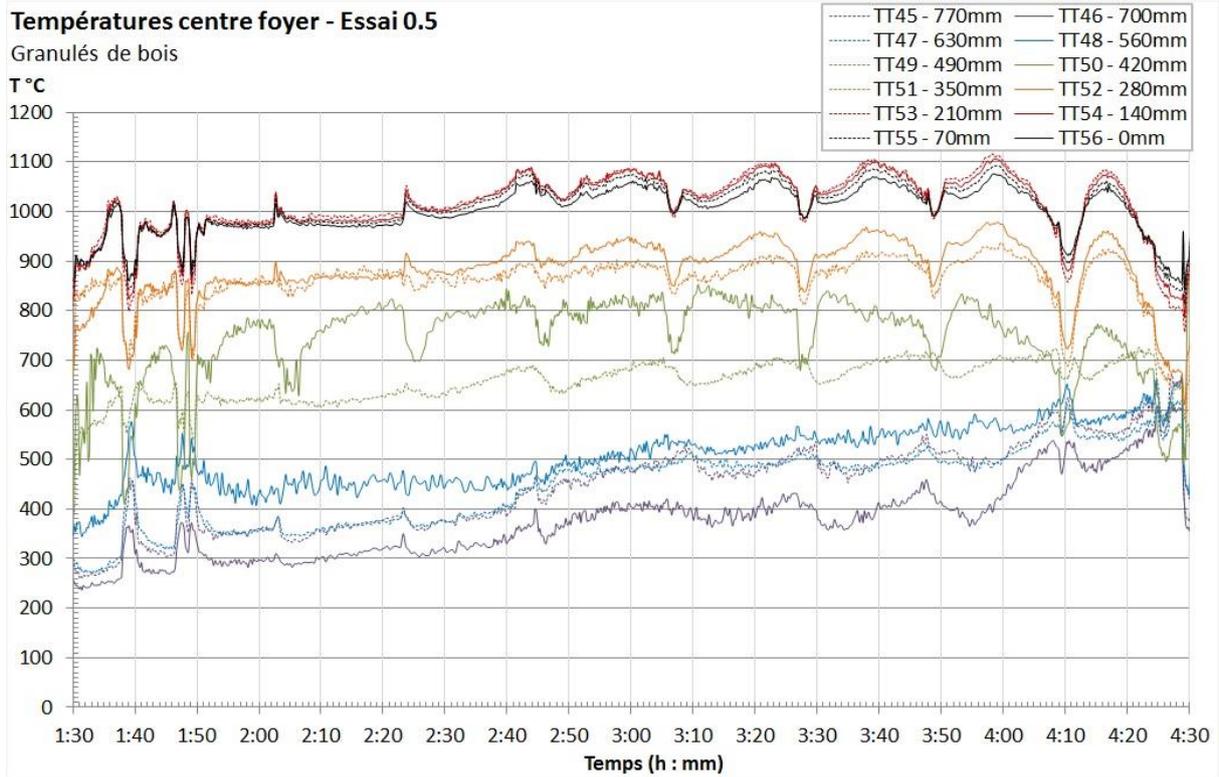
⁷ La numérotation des essais est basée sur 0.x pour les granulés de bois et 1.x pour les plaquettes de bois

Cette interprétation est confortée par l'amorce d'une baisse de température, dans la zone d'oxydation, couplée à une augmentation dans la zone de réduction, toutes les deux étant le signe d'une baisse de production des gaz de pyrolyse. La température des premiers centimètres de charbon, dans la zone de réduction, se situe autour de 780°C puis augmente lentement au-dessus de 800°C. La hauteur du lit de charbon peut être déduite des sondes de température. Au départ TT81 mesure la température la plus élevée, a priori dans le lit de charbon. Puis elle est dépassée par TT82, puis par TT83 jusqu'à TT85 indiquant donc une baisse de la hauteur du lit. Aussi, les températures situées au niveau de la paroi montrent que le lit de charbon semble se consommer par le centre. Globalement, on observe une très bonne stabilité des températures durant ces 3 heures. A t = 4:30, l'ouverture de la trappe a été enclenchée et a créé une forte perturbation, expliquée par la suite dans le paragraphe « 2.3.4 Contrainte technique » page 147, obligeant à mettre le réacteur en phase d'arrêt.

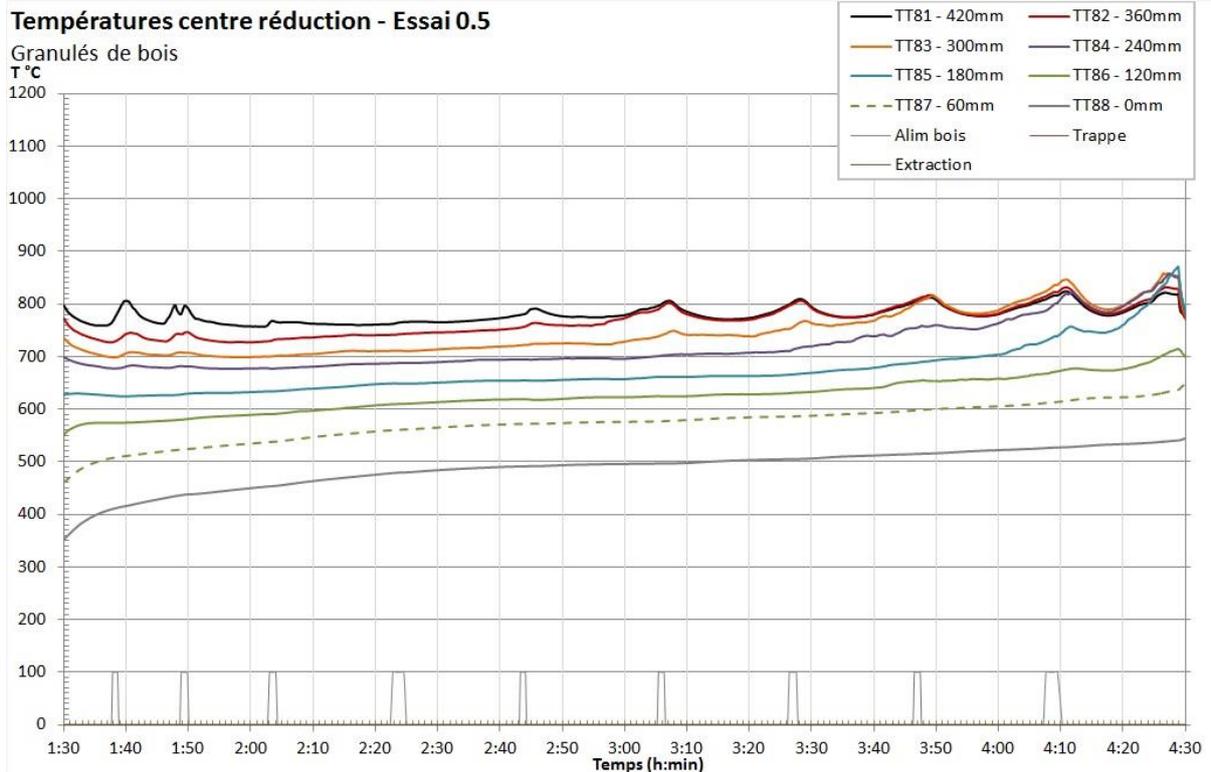


Chapitre 2

Etude expérimentale d'une unité pilote de gazéification



b)



c)

Figure 2-41 : Essai 0.5 ; a) Températures au cœur de la zone de pyrolyse ; b) Températures dans la zone d'oxydation centrale ; c) Températures au cœur de la zone de réduction

2.3.3.1.b Evolution de la composition du gaz

A l'image des températures dans la zone de réduction, la composition du gaz (figure 2-42) suit une évolution assez stable. La teneur en H₂ oscille autour de 15%_{vol} avec des pics dépassant 20%_{vol} sur la fin. On retrouve l'influence des injections de bois frais produisant de la vapeur d'eau. La teneur en CO₂ est comprise entre 20 et 25%_{vol} et le CO varie entre 10 et 15%_{vol}. On observe une tendance vers l'augmentation de la teneur en H₂ et CO et vers la diminution du CO₂, corrélée à l'augmentation de la température dans la zone de réduction. Là encore il serait souhaitable que cette dernière dépasse 900°C pour améliorer la composition et la valeur énergétique du gaz.

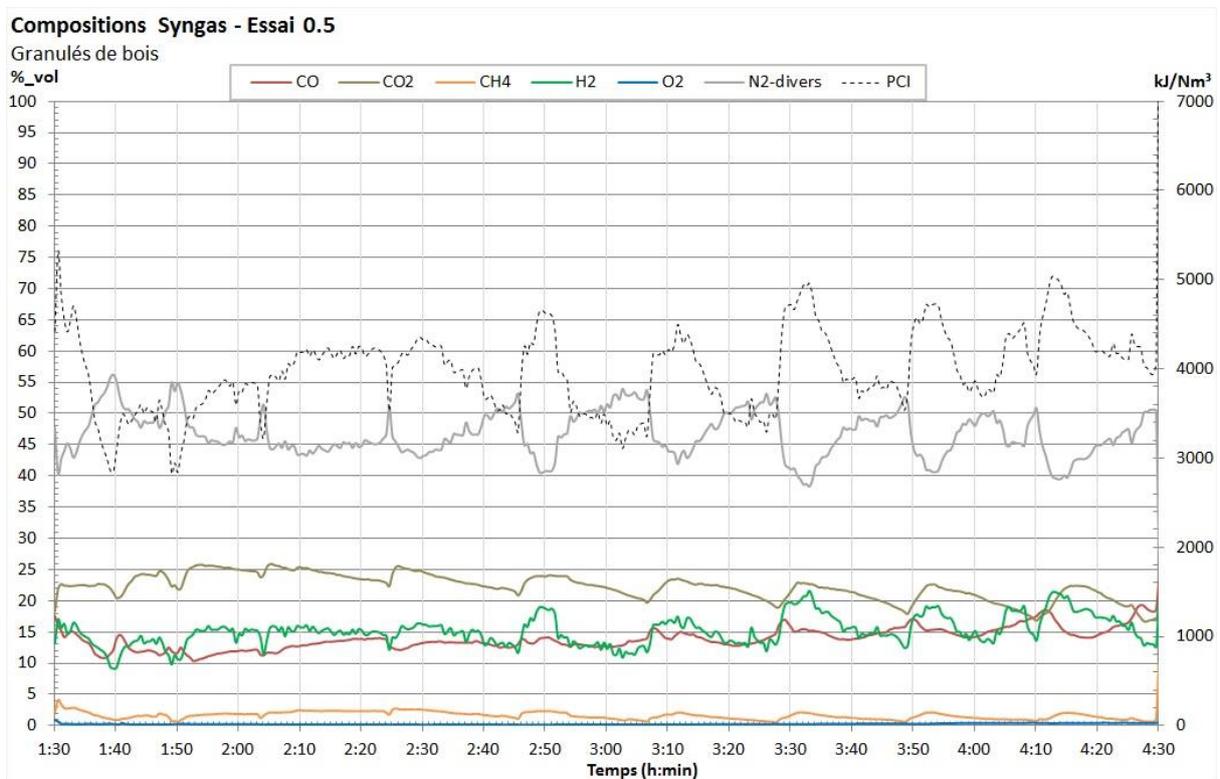


Figure 2-42 : Essai 0.5 - Composition du gaz

2.3.3.1.c Bilans matière et énergie

Les bilans matière et énergie sont réalisés sur la plage de fonctionnement présentée par la figure 2-41 soit entre t = 1:30 et t = 4:30. Les résultats sont présentés dans le tableau 2-10.

Le débit de bois consommé en moyenne sur la plage est de 10,5 kg.h⁻¹ ce qui représente une puissance entrante de 50,7 kW sur la base d'un PCI mesuré à 17,4 MJ.kg⁻¹. Le débit d'air moyen est de 11,8 m³.h⁻¹ ce qui donne un facteur d'air de 0,26. Cette valeur est basse et le débit d'air pourrait être augmenté, pour fournir l'énergie nécessaire à

l'établissement de hautes températures dans la zone de réduction. Cependant, les soufflantes étaient déjà au maximum de leur puissance. La seule solution pour augmenter le facteur d'air est de diminuer le débit de bois. La composition du gaz de synthèse est similaire à l'essai 1.2 mais comme on l'a vu, elle est beaucoup plus stable. Le débit de gaz estimé est de $19,7 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ à 20°C . Le PCI du gaz est calculé à $3,7 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$. La puissance en sortie sur le gaz est donc de 20 kW ce qui représente un rendement de gazéification de 39,6%. Cette valeur est faible et pourrait facilement doubler, si les températures dans la zone de réduction dépassaient les 900°C .

Tableau 2-10 : Bilans matière et énergie de l'essai 0.5

<u>Bilan Bois</u>			
Humidité	%wb	7%	
PCI du bois brut	PCI_bois	17,40	$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
		4,82	$\text{kWh} \cdot \text{kg}^{-1}$
Masse en bois d'un SAS	m_sas	3,5	kg
Nombre de SAS sur la période	N_sas	9	
Quantité totale brute	Qtot_b	31,5	kg
Débit de bois brut	qm_b	10,5	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Débit de bois sec	qm_bs	9,8	$\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$
Puissance entrante bois	P_b	50,7	kW
<u>Bilan air</u>			
Débit d'air moyen (à 20°C)	qv_air	11,8	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
Pouvoir comburivore à la stœchiométrie	Va_sto	4,6	$\text{m}^3_{\text{air}}/\text{kg}_{\text{Bois-sec}}$
Pouvoir comburivore réel	Va_reel	1,2	$\text{m}^3_{\text{air}}/\text{kg}_{\text{Bois-sec}}$
Facteur d'air	λ_g	0,26	
Teneur azote	Xair_N2	78	%_vol
Débit de N_2	qv_N2	9,2	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
<u>Bilan syngas</u>			
Teneur en CO		14,0	%_vol
Teneur en H_2		15,2	%_vol
Teneur en CO_2		22,2	%_vol
Teneur en CH_4		1,7	%_vol
Teneur en N_2		46,7	%_vol
Débit de syngas moyen (<i>calculé à 20°C</i>)	Qv_syngas	19,71	$\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$
PCI du syngas (<i>calculé à 20°C</i>)	PCI_gaz	3667	$\text{kJ} \cdot \text{m}^{-3}$
		1,02	$\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}$
Puissance en sortie sur le syngas	P_gaz	20,0	kW
Rendement gazéification	ngaz	39,6%	

2.3.3.1.d *Conclusion sur cet essai*

L'essai 0.5 a montré un gain d'une centaine de degrés dans les zones de pyrolyse (500°C) et d'oxydation (1100°C) et une meilleure stabilité des températures. L'augmentation régulière vers 800°C - 850°C dans la zone de réduction, laisse penser qu'une durée de fonctionnement plus longue aurait permis d'obtenir de meilleures compositions de gaz et une amélioration du rendement. Ce dernier est en moyenne de 40% sur la plage étudiée. Il est donc plus faible que la valeur obtenue avec les plaquettes de bois, car la densité énergétique des granulés (PCI) est plus élevée.

Avec l'augmentation du débit de bois et l'utilisation des granulés, la puissance entrante a été doublée passant à 50 kW avec un facteur d'air relativement bas à 0,26. Il s'agit là de la puissance maximale admissible par l'installation car contrainte par la taille des équipements auxiliaires. La géométrie du réacteur semble, cependant, être en mesure d'atteindre une capacité plus importante avec ce type de combustible. En effet, pour un sas de 3,5 kg à 500°C, la vitesse de conversion du bois en charbon est estimée entre 7 et 10,5 kg.h⁻¹. Cela en utilisant moins de 50% de la hauteur de la zone de pyrolyse, puisque sur la plage étudiée la hauteur du lit de bois est passée grossièrement de TT31 à TT27, soit une montée d'environ 280 mm. On peut donc supposer que l'utilisation de la totalité de la zone de pyrolyse permettrait d'absorber un débit de granulés compris entre 17 et 25 kg.h⁻¹.

L'augmentation de l'énergie entrante offre, ici, une amélioration sensible des températures. Un facteur d'air plus élevé aurait sûrement permis d'accroître cette évolution. Des essais supplémentaires sont nécessaires pour confirmer ces hypothèses, atteindre les températures désirées et améliorer les performances.

2.3.4 Contrainte technique

Au cours des essais, lorsque l'ouverture de la trappe est enclenchée, il arrive souvent qu'un bouchon se forme au niveau de l'aspiration du gaz dans la zone de réduction (élément n°3 sur la figure 2-9). Il en résulte une montée en pression dans le réacteur, due à l'injection d'air dans le foyer, et donc des émanations de fumées situées au niveau du système d'alimentation. Pour débloquer l'aspiration du gaz, une injection d'air comprimé a été installée sur le piquage destiné à la sonde de température.

Au cours des essais 1.2 et 0.5, lorsque l'aspiration venait à se boucher, l'émanation de fumées se situait cette fois-ci à travers l'isolation du réacteur, supposant une fuite sur un joint de bride. Effectivement, comme le montre la figure 2-43, une fois l'isolant retiré, la bride reliant le cylindre pyrolyse au système de trappe s'est fortement déformée sous le poids, probablement, des clapets anti-retour et cela malgré les renforts positionnés. L'infiltration d'air créée explique alors les températures plus élevées mesurées par la sonde TT32, située en bas du lit de pyrolyse, et vient certainement perturber l'évolution des températures dans cette zone.



Figure 2-43 : Déformation de bride

2.4 Conclusion

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse et du projet ValorPac ont abouti à la construction d'une unité pilote de gazéification. Des solutions techniques ont été testées dans l'optique d'un développement industriel. La campagne expérimentale présentée dans ce manuscrit s'inscrit dans la phase de mise au point du procédé. Cette dernière a permis de prouver le fonctionnement du concept breveté par S3d et valider un certain nombre de points clefs :

- la circulation des gaz et le convoyage du solide dans l'enceinte du réacteur sont conformes au brevet,
- la réaction de pyrolyse est correctement réalisée à 500°C,
- un régime stabilisé de 3h a été atteint avec 10 kg.h⁻¹ de granulés. Cette durée a été limitée par des problèmes techniques et non par le procédé lui-même,
- une composition de gaz régulière sur le régime stabilisé avec en moyenne 14%_{vol} de CO, 15%_{vol} d'H₂, 20%_{vol} de CO₂, 1%_{vol} de CH₄ et 49%_{vol} de N₂,
- une teneur en goudrons dans le gaz à 700°C comprise entre 100 et 200 mg.m⁻³, et une teneur en H₂S inférieure à 50 ppmv,
- la mise en chauffe peut être réalisée sans apport d'énergie d'origine fossile,
- un système d'acquisition opérationnel et reproductible.

Les essais réalisés ont mis en évidence les fortes interactions entre les zones de pyrolyse, d'oxydation et de réduction. La multiplication des sondes de températures a permis une analyse fine et une meilleure compréhension des phénomènes. La température obtenue du gaz en sortie de réacteur était comprise entre 500 et 600°C.

La principale observation porte sur la difficulté à obtenir une température supérieure à 900°C dans la zone de réduction. Or, cette température conditionne la composition du gaz et donc le rendement du procédé. L'explication provient de la faible vitesse de réaction de « C + CO₂ → 2CO » en dessous de cette température. Par ailleurs la réaction « C + H₂O → CO + H₂ » s'établit avec succès entre 700°C et 800°C.

La longueur de la zone de réduction n'a donc pas besoin d'être très élevée, puisque seuls les premiers centimètres de charbon participent aux réactions.

De plus, ces réactions de gazéification sont endothermiques. Dans la configuration du réacteur, l'apport d'énergie est réalisé par un échange de chaleur entre les produits de combustion des gaz de pyrolyse et le charbon de la zone de réduction. Pour obtenir une température supérieure à 900°C dans cette dernière zone, les produits de combustion doivent donc arriver suffisamment chauds. Or, malgré une zone d'oxydation proche de 1100°C ce n'était pas le cas.

Une augmentation de l'énergie entrante, a permis une amélioration sensible des températures. Des solutions à la mise en œuvre rapide peuvent être proposées pour augmenter la température dans la zone de réduction :

- augmenter le facteur d'air, pour avoir un excès d'oxygène dans les produits de combustion et, ainsi, provoquer une oxydation partielle du charbon qui fournirait la chaleur aux réactions de gazéification. Cela ajoute une réaction supplémentaire aux schémas réactionnels qui peut nuire à la concentration d'H₂ notamment,

-
-

Confidentiel

D'autres solutions nécessitant des équipements supplémentaires ou des modifications plus conséquentes du réacteur sont également envisageables :

- chauffer l'air de combustion afin d'augmenter la température dans la zone d'oxydation centrale,

-
-

Confidentiel

Confidentiel

Figure 2-44 : Echanges thermiques Oxydation/Pyrolyse/Réduction modifiés

La longueur de la zone de pyrolyse a été prévue pour des plaquettes à 20% d'humidité induisant donc une zone de séchage. Avec les combustibles employés, dont l'humidité est inférieure à 10%, les essais ont montré un surdimensionnement logique de cette zone. Cependant, cela n'explique pas le problème de température de la zone de réduction. Au contraire, la zone de pyrolyse aurait demandé plus d'énergie avec un combustible plus humide. Il est donc préférable, dans un premier de temps, de développer le réacteur sur la base d'un combustible sec en vue d'atteindre les températures recherchées.

La teneur en goudrons actuelle respecte les seuils de tolérance de la SOFC évalués dans le chapitre 1 (cf. partie 1.4.2.1.b). Aussi, il serait intéressant d'étudier plus précisément leurs effets sur le fonctionnement de la pile. Dans un premier temps, il ne semble pas justifié d'intégrer un module d'élimination de ces goudrons dans l'unité de conditionnement du gaz. En effet, l'optimisation future du réacteur devrait permettre d'abaisser encore leur teneur. A l'inverse, l' H_2S , dont la teneur dans le gaz est de plusieurs dizaines de ppmv, impose la mise en place d'un système de désulfuration à haute température. L'étude de ce dernier, qui fait l'objet du chapitre 4, sera guidée par une évaluation expérimentale du fonctionnement d'une cellule SOFC en présence d' H_2S .

Chapitre 3

Etude expérimentale de cellules SOFC

Ce chapitre présente une étude expérimentale menée sur des cellules SOFC 2R-Cell™ fournies par la société Fiaxell. L'objet de ce travail est de comprendre, à travers des tests sur gaz reconstitués, l'influence de chaque composant majeur (H_2 , CO, CO_2 , CH_4) présent dans le gaz issu du réacteur de gazéification. L'impact de l' H_2S et de l' HCl est aussi étudié.

Après une brève introduction, le dispositif expérimental et les protocoles d'essais seront décrits avant la présentation des résultats. Ces derniers sont organisés en suivant l'ajout progressif des différents constituants, pour finir sur une étude de vieillissement avec un gaz de composition proche de celui issu du gazogène et contenant 1 à 2 ppmv d' H_2S .

La conclusion synthétisera les principaux résultats et proposera des pistes d'améliorations.

3.1 Introduction

Une des étapes clef, pour le développement des procédés de gazéification associés à des piles à combustibles, porte sur une bonne connaissance et la compréhension du comportement des cellules SOFC vis-à-vis des différents gaz présents. Le chapitre 1 a montré qu'il existait déjà, dans la littérature, plusieurs études expérimentales portant sur l'alimentation de cellules SOFC avec des gaz tels que le CO, le CH₄ ou autres hydrocarbures. Les contaminants, principalement les sulfures, ont aussi fait l'objet de nombreux travaux. Certains ont été entrepris récemment [19] sur de nouveaux matériaux d'anode tels que ceux de la famille des LAMOX, plus tolérants aux composés soufrés.

Afin d'aller plus loin dans l'objectif de ce travail, à savoir valider expérimentalement la faisabilité du couplage entre la gazéification et la pile SOFC, il est nécessaire de tester des cellules avec différents gaz issus directement de la biomasse ou de déchets organiques. Ceci permettra, de plus, d'acquérir des compétences et un savoir-faire dans la réalisation de ces tests, en vue de les reproduire sur de nouveaux matériaux.

Le travail présenté ici est donc orienté, à la fois, sur l'influence des principaux constituants présents dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse (H₂, CO, CO₂, CH₄) et sur l'étude des seuils de tolérance vis-à-vis de l'H₂S et de l'HCl. A noter qu'il existe très peu d'études dans la littérature portant sur ce dernier composant.

3.2 Matériels et méthodes

3.2.1 Cellules SOFC

Les SOFC testées sont les cellules 2R-Cell™ [67] fabriquées par la société Fiaxell, partenaire du projet ValorPac. Elles sont schématisées sur la figure 3-1. Il s'agit de cellules planes à anode support de forme circulaire et de diamètre total 60 mm. La cathode est fabriquée à partir d'un composite de $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ (GDC) et de $La_xSr_{1-x}CoO_{3-\delta}$ (LSC) et isolée de l'électrolyte par une couche de $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_2$ contenant 1 à 2% d'oxyde de cobalt. L'électrolyte est en zircone (ZrO_2) stabilisée à l'oxyde d'Yttrium (Y_2O_3) et l'anode est composée d'un cermet du matériau d'électrolyte et d'oxyde de Nickel (NiO). La surface active des cellules testées est limitée par celle de la cathode dont la valeur est de 10 cm^2 .

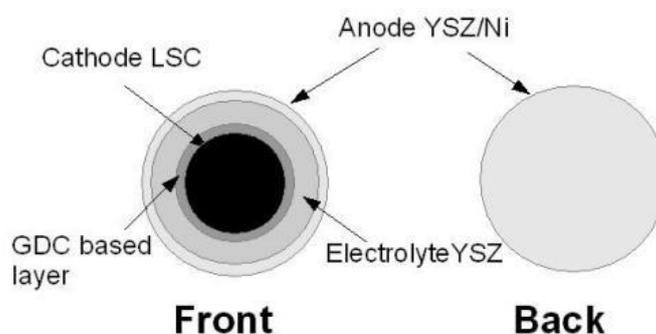


Figure 3-1 : Représentation schématique d'une cellule 2R-Cell™

Dans le cadre de cette étude expérimentale plusieurs cellules ont été testées sous diverses conditions, elles sont listées dans le tableau ci-dessous :

Tableau 3-1 : Liste des cellules SOFC 2R-Cell™ testées et conditions de tests

Cellule	Combustibles	Gamme de température
107.2	H ₂ /CO/N ₂ H ₂ /CO ₂ /N ₂	750°C
107.3	Référence H ₂ /N ₂ CO/N ₂	750°C
107.9	Référence H ₂ /N ₂ H ₂ /CO ₂ /N ₂	750 à 850°C
107.10	Référence H ₂ /N ₂ H ₂ /CO/N ₂ H ₂ /CO/CO ₂ /N ₂ H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ /N ₂ Influence de H ₂ S	600 à 850°C
107.11	Vieillessement sous H ₂ /N ₂ /H ₂ S	750°C
119	H ₂ /N ₂ /HCl H ₂ /CO/CO ₂ /CH ₄ /N ₂ /HCl	750°C
166.31	100% H ₂	750°C

3.2.2 Dispositif expérimental

3.2.2.1 Banc de test

Le banc de montage (figure 3-2), développé par Fiaxell [67], [68], permet de tester une cellule unitaire sans avoir à la sceller avec un joint de verre. Elle peut donc être démontée sans la détruire. Pour cela, la cellule est placée entre deux brides en Inconel conçues pour éviter les fuites de gaz et isolées du reste du banc par des plaques en céramique (p). Deux feuilles en feutre d'alumine (f) sont insérées entre les collecteurs de courant et les brides en Inconel, afin d'isoler la cellule et d'éviter les courts-circuits. La température de la cellule est mesurée à l'aide d'un thermocouple introduit par un accès (b) sur la bride supérieure (e) débouchant sur le feutre d'alumine côté cathode. L'air est introduit côté cathode par un tube soudé (a) sur la bride supérieure, tandis que le mélange de gaz combustibles est injecté par le tube (o) côté anode. Les deux flux de gaz arrivent sur le centre de la cellule et diffusent vers l'extérieur, comme l'illustrent les flèches jaunes pour l'air et les flèches rouges pour le combustible sur la figure 3-2. L'excès de combustible est donc oxydé lorsqu'il entre en contact avec l'air aux extrémités de la cellule. Un système de quatre tiges filetées et ressorts (c, d, m) permet de maintenir la cellule comprimée entre les deux brides (e, l) avec une force de 22,4 kg. Le courant électrique est collecté à l'aide d'une grille en nickel côté anode (k) et d'une grille en or côté cathode (g). Quatre fils sont reliés à chaque collecteur de courant. Trois d'entre eux (j) servent à transporter le courant et le quatrième (i) est utilisé pour la mesure de tension.

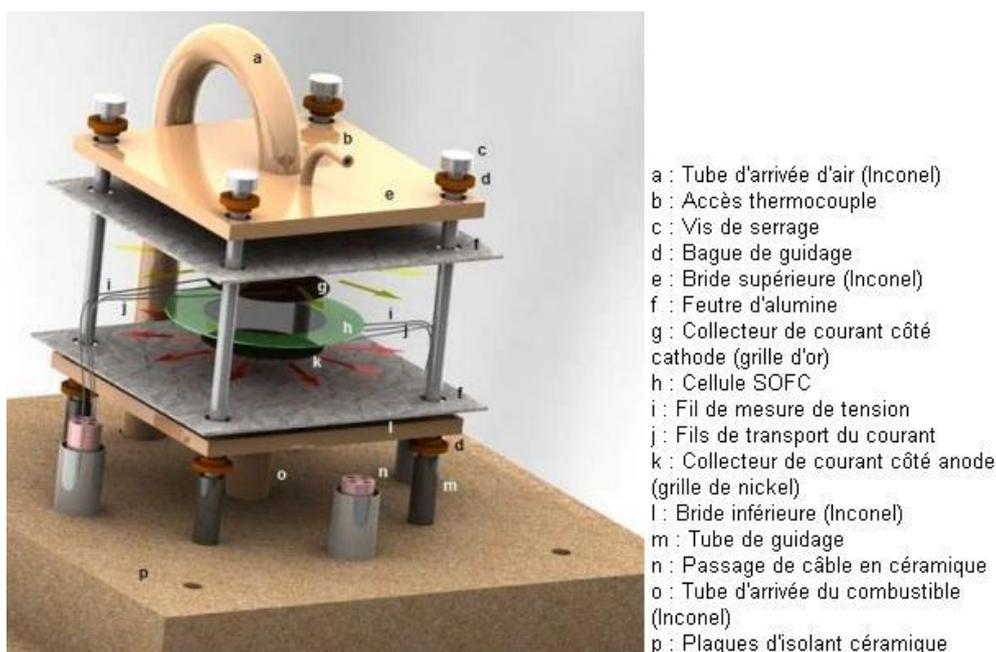


Figure 3-2 : Schéma du banc de test des cellules SOFC [67]

3.2.2.2 Contrôle de la température

Le banc de test est placé dans un four électrique de 2,4 kW équipé d'un programmeur/régulateur pour contrôler la montée en chauffe et la température de la cellule. La montée en température des cellules SOFC suit un protocole commun illustré par la figure 3-4 et décrit ci-dessous.



Figure 3-3 : Installation du banc dans le four

Une première rampe est réalisée à $120^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ jusqu'à ce que la température mesurée par le thermocouple atteigne 620°C avec un débit d'air de $250\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ côté cathode et $200\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 côté anode. A 620°C , un palier d'une durée de 15 h est imposé avec, côté anode, un débit de $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 et $190\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 . Cette étape est nécessaire pour activer l'anode par la réduction de l'oxyde de nickel en nickel. La température d'essai est ensuite atteinte avec la même vitesse de chauffe ($120^{\circ}\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$) et les mêmes débits de gaz ($\text{N}_2/\text{H}_2 : 95/5\%_{\text{vol}}$).

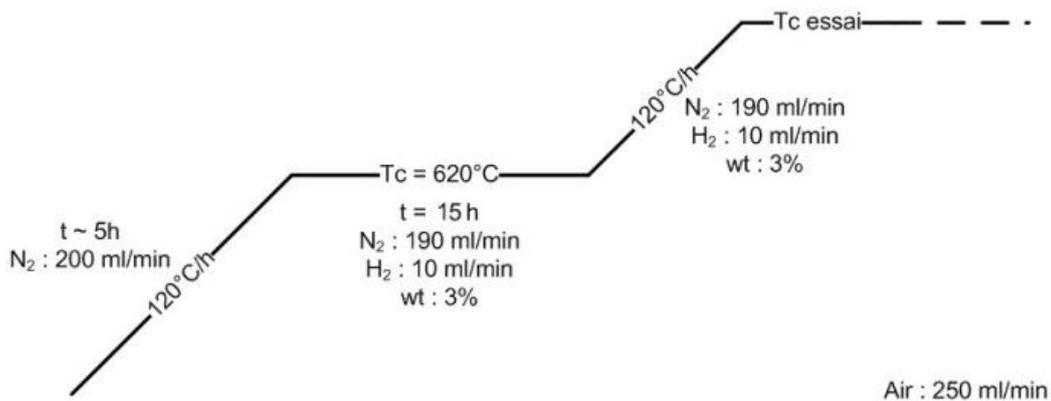


Figure 3-4 : Protocole de montée en température des cellules

3.2.2.3 Platine de mélange des gaz

L'installation, dont le schéma est donné sur la figure 3-5, permet de réaliser différents mélanges de gaz aux compositions souhaitées. Elle est constituée de sept lignes pour les gaz combustibles et d'une ligne pour l'air. Chaque ligne est équipée d'un débitmètre thermique massique contrôlable et d'une vanne de sectionnement manuelle.

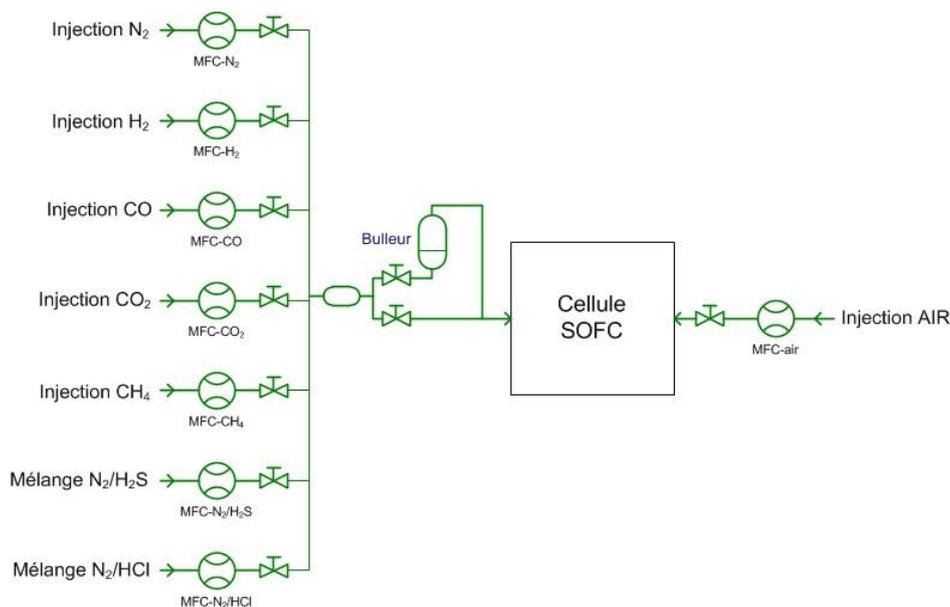


Figure 3-5 : Schéma de la platine de mélange des gaz

L'anode reçoit un débit volumique de gaz total fixé, à température ambiante, à 200 ml.min^{-1} . Les gaz combustibles (H_2 , CO et CH_4), dont la teneur maximale ne dépassera pas $50\%_{\text{vol}}$, sont dilués dans du N_2 . La cathode reçoit un débit d'air de 250 ml.min^{-1} qui permet un excès d'oxygène pour assurer les réactions électrochimiques.

Avant d'alimenter la cellule, le gaz passe à travers un bulleur à eau placé à température ambiante afin de l'humidifier. Cela permet d'obtenir une teneur en humidité du mélange gazeux estimée à $3\%_{\text{vol}}$. Cette méthode est couramment employée dans l'étude des piles SOFC sous H_2 , afin de comparer l'OCV mesuré au potentiel de Nernst en fixant la pression partielle d' H_2O . Par ailleurs, l'eau permet d'assurer le reformage du CH_4 présent dans le syngas et, aussi de diminuer les risques de formation de carbone lors de l'oxydation du CO . De plus, le syngas contient de l'eau à une teneur estimée entre 5 et $15\%_{\text{vol}}$ [69]. Les résultats présentés dans le chapitre 2 ont donné une teneur en eau dans le gaz réel à $9,3\%_{\text{vol}}$. La teneur en eau du gaz reconstitué étant plus faible que celle du gaz réel, les cellules SOFC fonctionneront donc sous des conditions expérimentales plus risquées, au regard des phénomènes de dépôt de carbone.

Le contrôle de la composition du gaz est assuré par une interface Labview qui pilote les différents débitmètres. Les spécifications de ces derniers sont indiquées dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 : Spécifications des débitmètres gaz

Nom	GAZ	Composition Bouteille	Plage de débit ml.min ⁻¹
MFC-N ₂	N ₂	100%	0-200
MFC-H ₂	H ₂	100%	0-200
MFC-CO	CO	100%	0-200
MFC-CO ₂	CO ₂	100%	0-100
MFC-CH ₄	CH ₄	100%	0-200
MFC-N ₂ /H ₂ S	N ₂ /H ₂ S	99,96%/0,04%	0-50
MFC-N ₂ /HCl	N ₂ /HCl	99,90%/0,10%	0-50
MFC-Air	Air	Réseau (filtré, dégraissé)	0 à 600

3.2.3 Courbes de polarisation

Les collecteurs de courant côté anode (grille de nickel) et côté cathode (grille d'or) sont reliés au circuit électrique externe pour la mesure du courant et de la tension. Les courbes de polarisation, présentées dans la partie 1.3.3.1 du chapitre 1, sont obtenues :

- soit par un montage électrique associant un générateur de courant piloté et un voltmètre, tous deux connectés à une interface Labview,
- soit par un Potentiostat/Galvanostat « Versastat », associé au logiciel « VersaStudio », fourni par « Princeton Applied Research », utilisé en mode voltammétrie linéaire avec une vitesse de balayage fixée à 1 mV.s⁻¹.

La densité de puissance, fournie par la pile, est déduite de la loi d'ohm et peut être tracée en fonction du courant électrique mesuré.

La courbe de polarisation est l'image directe du fonctionnement de la cellule et de sa performance. Elle permet, aussi, de calculer la résistance totale de la cellule à l'OCV ($I = 0$) grâce à la pente de la courbe à ces premiers points. Elle est nommée ASR pour « Area Specific Resistance » et s'exprime en $\Omega.cm^2$.

3.2.4 Rendement électrique

Le rendement électrique de la cellule est calculé selon le rapport suivant :

$$\eta_{Elec} = \frac{P_e}{P_{fuel}} \quad (3.1)$$

avec, P_e puissance électrique délivrée par la cellule en W ($P_e = U \cdot I$)
 P_{fuel} puissance chimique contenue dans le combustible injecté en W

P_{fuel} dépend du débit molaire de gaz injecté et de sa concentration en combustible (H_2 , CO , CH_4) :

$$P_{fuel} = \dot{M}_f^{in} \cdot (v_{H_2} \cdot PCI_{H_2} + v_{CO} \cdot PCI_{CO} + v_{CH_4} \cdot PCI_{CH_4}) \quad (3.2)$$

avec, \dot{M}_f^{in} débit molaire de gaz en $mol \cdot s^{-1}$
 v_i concentration molaire de l'espèce i dans le gaz en %_{vol}
 PCI_{H_2} pouvoir calorifique inférieur de l' H_2 : $241,83 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 PCI_{CO} pouvoir calorifique inférieur du CO : $282,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 PCI_{CH_4} pouvoir calorifique inférieur de l' CH_4 : $803,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

Le tableau ci-dessous présente quelques valeurs de P_{fuel} calculées pour un débit total de gaz de $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, soit $1,36 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ avec un volume molaire de $24,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$ à 22°C (température ambiante moyenne mesurée).

Tableau 3-3 : Valeurs de P_{fuel} selon les teneurs en gaz combustible injectées

	30% _{vol} de combustible			40% _{vol} de combustible		
% H_2 /% CO /% CH_4	30/0/0	0/30/0	15/15/0	40/0/0	20/20/0	17/20/3
P_{fuel} (W)	9,87	11,55	10,71	13,16	14,28	16,57

3.2.5 Spectroscopie d'impédance complexe

La spectroscopie d'impédance complexe est une analyse complémentaire qui permet d'analyser plus finement le fonctionnement de la cellule, en identifiant les différentes composantes de la résistance totale de la cellule. On parlera ici principalement de celles liées à l'électrolyte et de celles liées aux électrodes (contacts aux interfaces et diffusions des gaz). Améliorer le fonctionnement de la cellule passe, entre autre, par diminuer au maximum les valeurs de ces résistances.

Le principe de cette mesure, illustré par la figure 3-6, consiste à appliquer une variation sinusoïdale $\Delta E \cdot \sin(\omega t)$ autour d'un potentiel fixé E_0 et à examiner la réponse en courant de la cellule. L'amplitude de ΔE est optimisée selon les essais. En effet, elle doit être suffisamment petite pour rester dans un domaine linéaire, mais assez grande pour augmenter le rapport signal/bruit. La tension et le courant peuvent donc s'exprimer en fonction du temps selon :

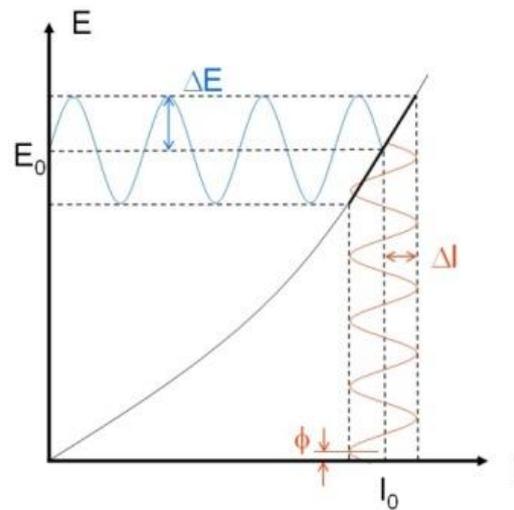


Figure 3-6 : Principe de la spectroscopie d'impédance [71]

$$E_{(t)} = E_0 + \Delta E \cdot \sin(\omega t) \quad (3.3)$$

$$I_{(t)} = I_0 + \Delta I \cdot \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.4)$$

Avec ω pulsation égale à $2\pi f$ (f : fréquence en Hz)
 φ angle de déphasage entre le courant et la tension

L'impédance de la cellule, donnée par la loi d'Ohm, peut alors s'écrire sous la forme complexe [70] :

$$Z_{(\omega)} = \frac{\Delta E \cdot e^{j\omega t}}{\Delta I \cdot e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| \cdot e^{j\varphi} = R + j \cdot X \quad (3.5)$$

Avec R Partie réelle de l'impédance, appelée résistance
 X Partie imaginaire de l'impédance, appelée réactance

L'impédance complexe est directement mesurée par l'analyseur de réponse en fréquence (impédancemètre) et représentée sur un diagramme de Nyquist (figure 3-7). Comme le montre la figure 3-7, pour les SOFC, on observe l'équivalent de plusieurs arcs-de-cercles (deux dans le cas de la figure). Plus l'on se situe dans les hautes fréquences (vers la gauche) et plus les résistances sont liées aux déplacements des charges électroniques (ions et électrons). A l'inverse, dans les basses fréquences (vers la droite) les résistances sont dues aux transports des espèces vers les électrodes (diffusion des gaz).

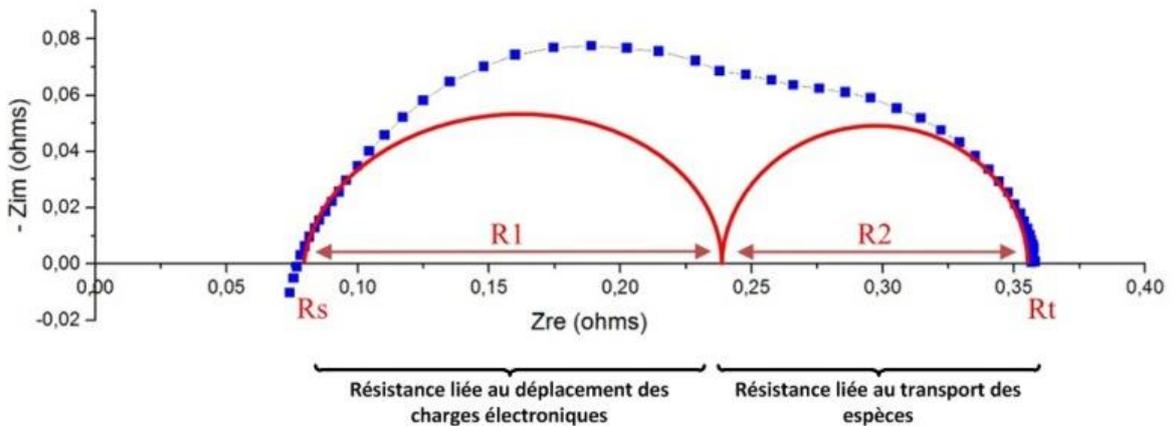


Figure 3-7 : Exemple d'un diagramme de Nyquist (bleu) adapté de [71], [72]

L'exploitation des résultats passe ensuite par l'association d'un schéma électrique équivalent (figure 3-8) composé de dipôles élémentaires parfaits: résistance, inductance, condensateur, ainsi que des CPE (Constant Phase Element) afin de prendre en compte la non-homogénéité des matériaux. La description de ces dipôles est fournie en annexe n°5.

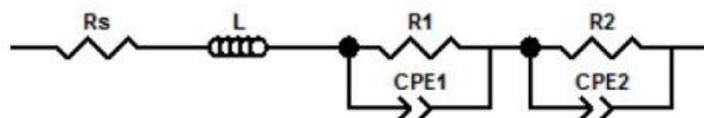


Figure 3-8 : Circuit équivalent associé au diagramme de Nyquist de la figure 3-7

Les mesures d'impédance sont menées à l'OCV ou sous courant, en mode potentiostatique avec un balayage en fréquence de 10 000 Hz à 0,1 Hz et une perturbation en tension de 20 ou 10 mV d'amplitude, selon les essais. Les circuits équivalents sont modélisés à l'aide du logiciel de traitement « Zview ».

3.3 Résultats et discussion

Les tests présentés ci-après pour les constituants majeurs du gaz de synthèse (H_2 , CO , CO_2 , CH_4) ont été réalisés sur de courtes durées de l'ordre de quelques heures. Des tests dits de « vieillissement » sur plusieurs jours ont aussi été menés pour l'étude de l'influence de l' H_2S .

3.3.1 Tests de référence avec H_2/N_2

Avant d'étudier des mélanges gazeux complexes, des tests avec un mélange classique H_2/N_2 à différentes températures et concentrations ont été réalisés. Ces essais permettent de caractériser le fonctionnement de la cellule avec un combustible bien connu et de fixer une référence pour la suite de l'étude.

3.3.1.1 Influence de la température

3.3.1.1.a Courbes U-J et P-J

La figure 3-9 montre l'évolution du potentiel U et de la densité de puissance P, en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.9, alimentée côté anode par un gaz contenant 40%_{vol} d' H_2 et 60%_{vol} de N_2 humidifié à 3%_{vol} et cela à différentes températures : a) 750°C, b) 780°C, c) 805°C. Conformément à la loi de Nernst, le potentiel à l'OCV augmente avec la diminution de la température. Cependant, la pente de la courbe à l'origine et donc la résistance totale de la cellule augmente également (tableau 3-4). Ainsi, on observe un croisement des courbes débouchant sur une augmentation de la densité de puissance délivrée avec l'accroissement de la température. Les valeurs maximales obtenues, proches de 500 $mW.cm^{-2}$, sont en bon accord avec celles publiées dans les mêmes conditions opératoires [73]–[77]. Les rendements faradiques sont de l'ordre de 81%. Il s'agit de valeurs satisfaisantes atteintes au maximum de puissance.

Tableau 3-4 : OCV et ASR obtenues pour la cellule 107.9 fonctionnant sous les mêmes conditions opératoires que la figure 3-9

T (°C)	% _{vol} H_2-N_2	OCV (V)	E_{Nernst} (V)	ASR _{pente U-J} ($\Omega.cm^2$)	ASR _{Nyquist} ($\Omega.cm^2$)
750	40-60	1,01	1,070	0,80	0,83
780	40-60	0,99	1,064	0,71	0,72
805	40-60	0,96	1,059	0,59	0,61

Concernant l'OCV, on observe une légère différence entre les valeurs mesurées et celles calculées par la loi de Nernst. Cette différence est attendue et est liée au montage expérimental dans lequel la cellule n'est pas scellée. Ces valeurs restent cependant conformes à celles généralement observées dans la littérature [73], [78] et respectent l'évolution théorique induite par la modification de la température ou de la concentration en H₂.

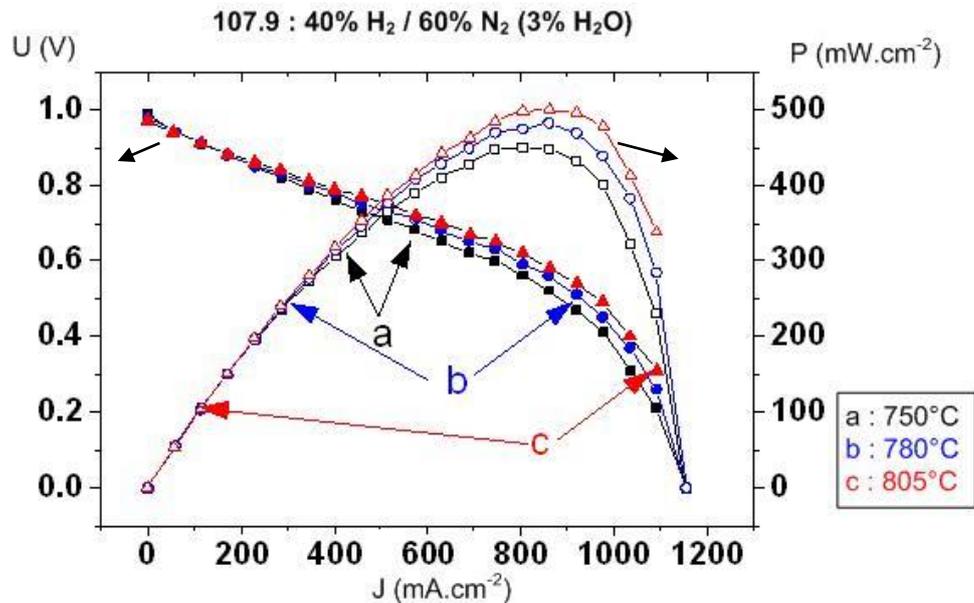


Figure 3-9 : Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.9 fonctionnant sous air côté cathode et sous H₂/N₂ à 40/60%_{vol} humidifié à 3%_{vol} côté anode

3.3.1.1.b Etude des résistances à l'OCV

Afin de préciser l'origine des résistances, des mesures de spectroscopie d'impédance complexe ont été réalisées à l'OCV sur cette même cellule 107.9 et sous les mêmes conditions opératoires (40%_{vol} d'H₂).

La courbe (a) de la figure 3-10-A présente le diagramme d'impédance obtenu à 750°C. Il est possible de distinguer trois arcs de cercles qui peuvent être modélisés par le circuit électrique équivalent : $L + R_1 + (R_2A//CPE2A) + (R_2B//CPE2B) + (R_3//CPE3)$ [79], présenté sur la figure 3-10-B.

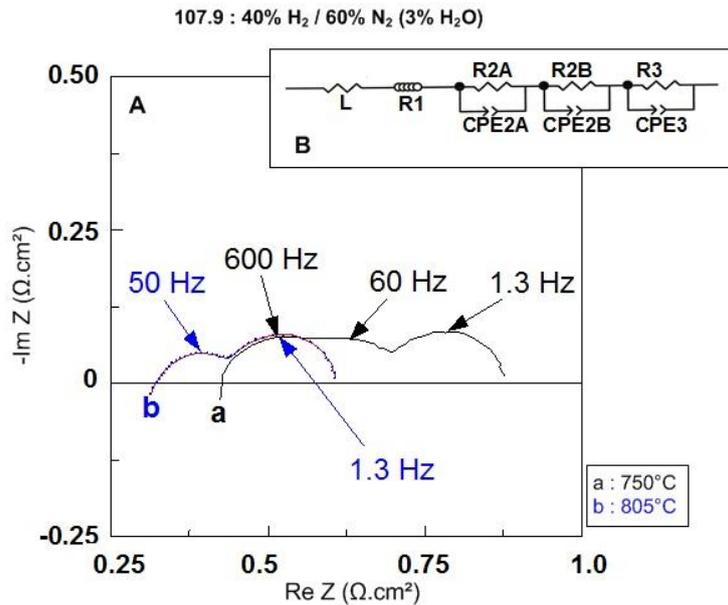


Figure 3-10 : Diagramme de Nyquist de la cellule 107.9 à l'OCV fonctionnant sous les mêmes conditions opératoires que la figure 3-9

L'inductance L, due aux fils de connexion et aux instruments, varie entre 0,9 et $1,1 \cdot 10^{-6}$ H, conformément à ce qui a déjà été observé avec un montage expérimental similaire [80]. La résistance R1 correspond à la chute ohmique due à l'électrolyte mais aussi aux éléments extérieurs présents dans le circuit électrique (fils, connecteurs, instruments, etc.). Si l'on néglige ces derniers et que l'on considère que R1 est principalement liée à la conductivité de l'électrolyte, il est possible d'écrire :

$$\sigma_{el} = \frac{E_{p_{el}}}{R1 \cdot S} \quad (3.6)$$

Avec S Surface active de la cellule. Dans notre cas il s'agit de la surface de la cathode (10 cm^2) ;
 $E_{p_{el}}$ Epaisseur de l'électrolyte égale en moyenne à 10 μm .

D'après la valeur de R1, mesurée à l'intersection de la courbe avec l'axe des réels aux hautes fréquences, la conductivité de l'électrolyte est de $2,77 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 750°C et correspond aux valeurs courantes observées dans la littérature pour les matériaux GDC/YSZ [81].

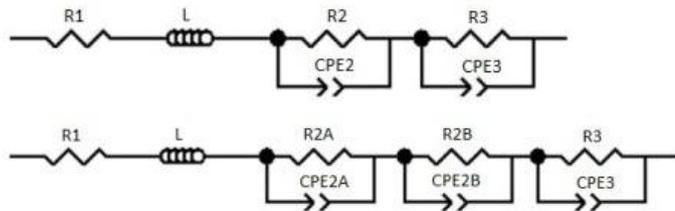
L'impédance du CPE (Constant Phase Element), qui caractérise les électrodes inhomogènes, est $1/Q(j\omega)^n$, avec une capacité réelle associée C issue de Q via la relation $(RC)^n = RQ$ [82]. Les valeurs des résistances et des capacités associées aux circuits R2A//CPE2A, R2B//CPE2B et R3//CPE3 sont données dans le tableau 3-5. D'après des études

antérieures réalisées sur des matériaux d’anode similaires [83]–[89], il est possible d’attribuer les trois CPE aux transferts de masse aux électrodes. Certains travaux réalisés sur des cellules complètes similaires [86], [88] ont différencié jusqu’à 5 phénomènes successifs, dont des transferts de charge. L’absence de ces derniers dans les diagrammes de la figure 3-10 peut s’expliquer par la faible teneur en combustible du gaz d’alimentation (40%_{vol} d’H₂). Les transferts de masse deviennent alors les phénomènes limitant et les transferts de charge qui existent ne sont plus visibles, car leur résistance est beaucoup plus faible que celle des transferts de masse. Pour confirmer cette interprétation, des essais supplémentaires ont été réalisés avec 100%_{vol} d’H₂ et sont présentés dans les parties suivantes.

La courbe (b) de la figure 3-10-A présente le diagramme d’impédance obtenu à 805°C.

Les deux premiers demi-cercles apparaissent confondus et le schéma électrique équivalent peut donc être modélisé :

- soit par deux circuits R//CPE
- soit par trois circuits R//CPE



Les valeurs des résistances et capacités sont fournies dans le tableau 3-5. La résistance R1 liée à l’électrolyte diminue avec l’augmentation de la température, conformément aux variations habituelles de la conductivité du matériau YSZ qui suit une loi d’Arrhenius [81]. On constate que les résistances R2 ou R2A+R2B sont bien plus faibles que celles mesurées à 750°C. On peut donc supposer que le phénomène de transfert de masse associé est activé thermiquement. Au contraire, le circuit R3/CPE3 est resté inchangé et les valeurs obtenues sont comparables. Ainsi, cela suppose que le phénomène associé ne dépend pas de la température et qu’il peut s’agir de la diffusion des gaz [75], [86]–[89].

Le tableau 3-5 donne également les valeurs obtenues à 780°C, confirmant que R1 et R2A+R2B dépendent de la température, alors que R3 n'en dépend pas.

Tableau 3-5 : Mesures d'impédances à l'OCV pour la cellule 107.9 fonctionnant sous les mêmes conditions opératoires que la figure 3-9

T (°C)	%vol H ₂ -N ₂	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{2S} ou R _{2AS} et R _{2BS} (Ω.cm ²)	C _{2/S} ou C _{2A/S} et C _{2B/S} (F.cm ⁻²)	R _{3S} (Ω.cm ²)	C _{3/S} (F.cm ⁻²)
750	40-60	0,36	0,14 et 0,16	1,50.10 ⁻³ et 1,8.10 ⁻²	0,17	0,79
780	40-60	0,33	0,08 et 0,14	1,90.10 ⁻³ et 1,9.10 ⁻²	0,17	0,73
805	40-60	0,31	0,15	1,50.10 ⁻²	0,16	0,86
		0,29	0,04 et 0,11	4,1.10 ⁻³ et 2,2.10 ⁻²	0,17	0,75

La résistance totale (ASR) de la cellule peut également être mesurée à l'intersection basse fréquence de la courbe du diagramme avec l'axe des réels. Les valeurs obtenues pour les différentes températures sont en bon accord (tableau 3-4) à celles mesurées par la pente de la courbe de polarisation U-J (figure 3-9). Elles sont comparables aux valeurs issues de la littérature [73]–[77]. On remarque, également, que la contribution des électrodes à la résistance totale de la cellule augmente avec la diminution de la température. Ainsi, pour améliorer les performances de la cellule SOFC dans les basses températures, il est préférable de travailler en premier lieu sur les phénomènes liés aux électrodes.

Tableau 3-6 : Comparaison de la contribution de l'électrolyte (R1/ASR) et des électrodes ((R1-ASR)/ASR) à la résistance totale de la cellule 107.9 fonctionnant sous les conditions opératoires de la figure 3-9 et mesurées à l'OCV

T (°C)	Electrolyte	Electrodes
750	43,4%	56,6%
780	45,8%	54,2%
805	49,2%	50,8%

3.3.1.1.c *Reproductibilité des essais et performances*

Les essais ont été reproduits avec plusieurs cellules aboutissant, à chaque fois, à une augmentation de la densité de puissance délivrée avec l'accroissement de la température.

Comme le montre la figure 3-11, les puissances obtenues par la cellule 107.10 varient entre 165 mW.cm^{-2} à 600°C et 609 mW.cm^{-2} à 850°C . On constate sur la figure 3-12, que l'augmentation de la température permet d'accroître le rendement faradique à la puissance maximale qui atteint des valeurs optimales supérieures à 85%, dès que la température dépasse 750°C . Cela est corrélé à la diminution de l'ASR de la cellule qui, comme on l'a vu précédemment, est expliquée, à la fois par une augmentation de la conductivité de l'électrolyte et par une activation thermique des réactions aux électrodes.

Le rendement électrique ainsi obtenu à la puissance maximale avec un gaz contenant $40\%_{\text{vol}}$ d' H_2 est de 41% à 750°C et atteint plus de 46% à 850°C .

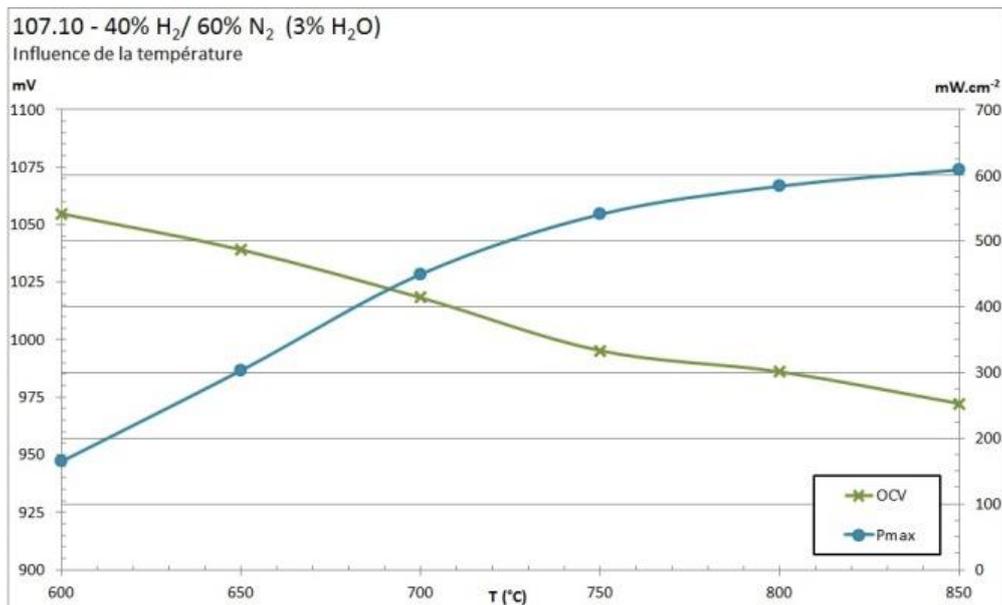


Figure 3-11 : Courbes présentant l'évolution de l'OCV et de la puissance maximale P_{max} en fonction de la température pour la cellule 107.10 fonctionnant sous air côté cathode et sous H_2/N_2 à $40/60\%_{\text{vol}}$ humidifié à $3\%_{\text{vol}}$ côté anode

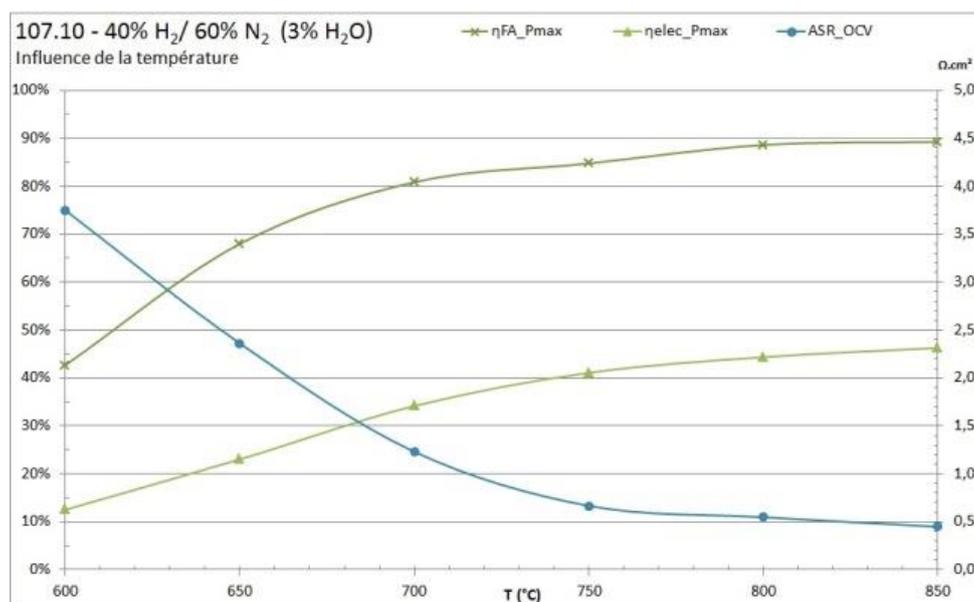


Figure 3-12 : Courbes présentant l'évolution à la puissance maximale du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR à l'OCV en fonction de la température pour la cellule 107.10 fonctionnant sous air côté cathode et sous H₂/N₂ à 40/60%_{vol} humidifié à 3%_{vol} côté anode

3.3.1.2 Influence de la concentration en H₂

La figure 3-13-A montre l'évolution du potentiel U et de la densité de puissance P, en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.3 à 750°C, alimentée côté anode par différentes concentrations de H₂ dilué dans du N₂ humidifié à 3%_{vol}. On remarque que l'OCV et la tension U de la cellule croissent avec l'augmentation de la teneur en H₂, aboutissant logiquement à des densités de puissance plus élevées. La figure 3-14-A donne l'évolution de la puissance maximale, en fonction de la concentration en H₂ pour les cellules 107.3 et 107.10. A titre de comparaison, la figure 3-13-B présente les résultats obtenus avec la cellule 166.31 fonctionnant avec 100%_{vol} et 40%_{vol} d'H₂. Il apparaît évident que l'utilisation d'un gaz, issu de la gazéification de la biomasse qui contient moins de 50%_{vol} de combustible, ne permettra jamais d'atteindre les densités de puissance obtenues avec une cellule fonctionnant à l'hydrogène pur. Aussi, comme on peut le constater sur la figure 3-14-B, l'augmentation de la concentration en H₂ entraîne aussi une baisse du rendement faradique et donc du rendement électrique. Cette diminution est valable pour $x > 25\%_{vol}$. Il semblerait qu'il s'agit d'une limitation d'ordre technique liée au montage expérimental. Cela signifie que la conception des cellules, et surtout celle des « stacks », devront tenir compte de la teneur en combustible du gaz pour optimiser le rendement faradique.

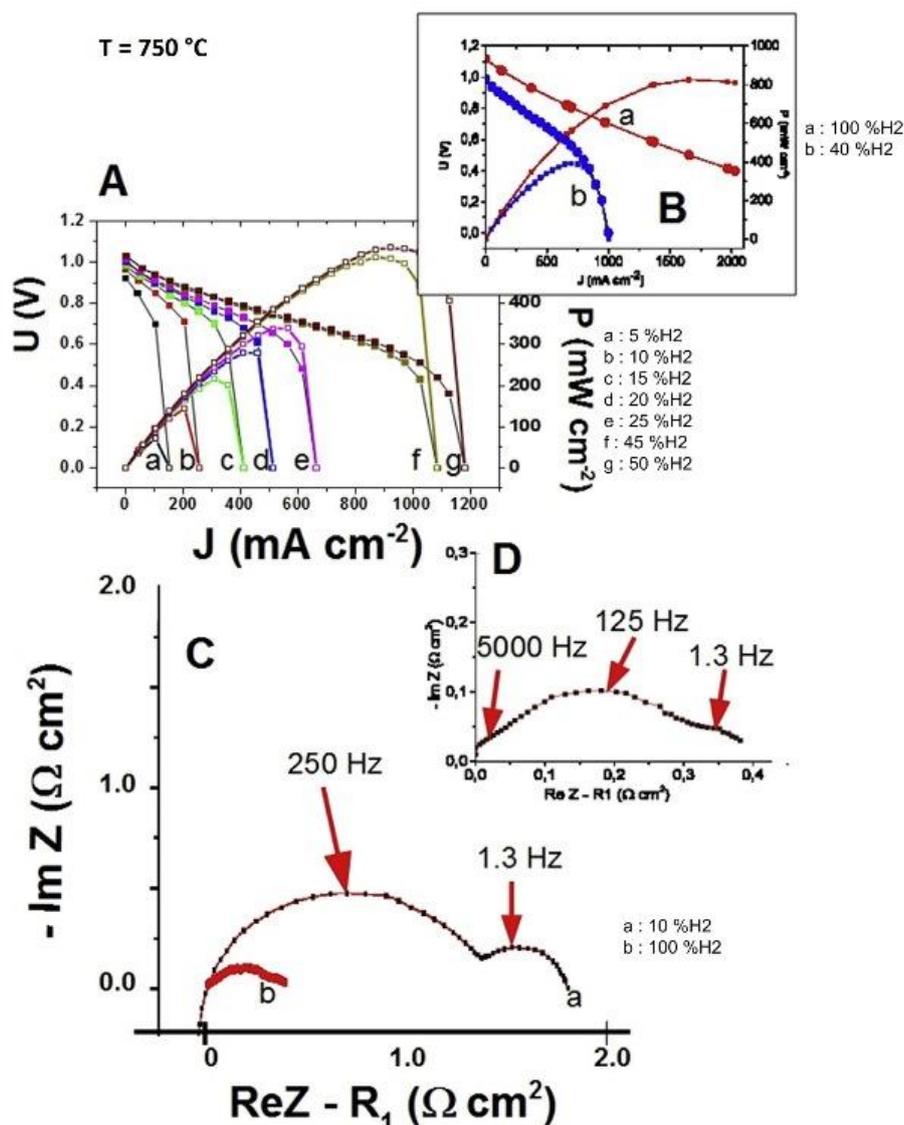
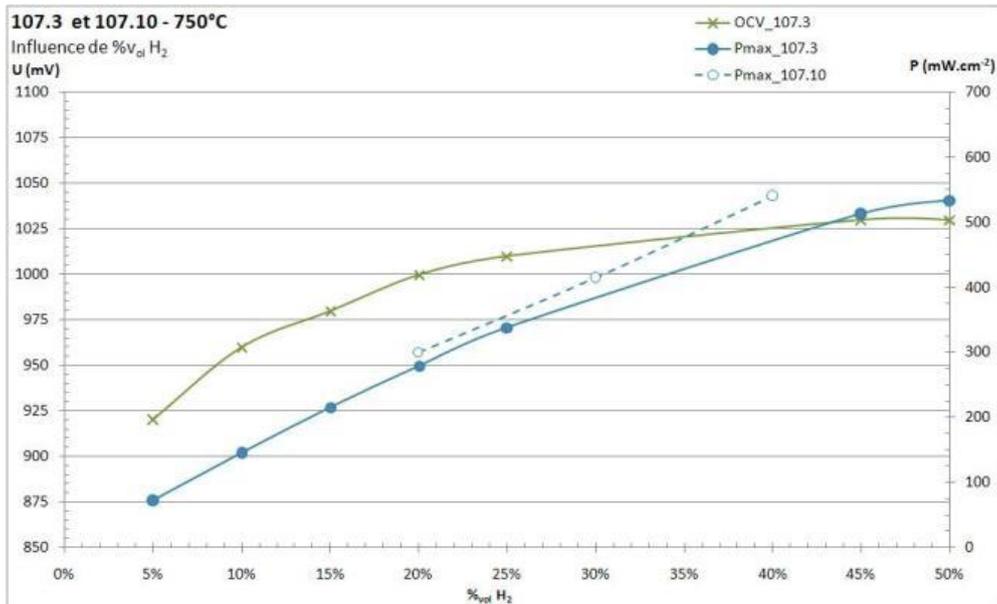


Figure 3-13 : Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour A) la cellule 107.3 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%vol H₂O) x%vol H₂/ (1-x)%vol N₂ côté anode avec x = 5, 10, 15, 20, 25, 45, 50 ; B) la cellule 166.31 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%vol H₂O) x%vol H₂/ (1-x)%vol N₂ côté anode avec x = 40 et 100. C) Diagramme de Nyquist à 750°C à l'OCV pour (a) la cellule 107.3 alimentée avec 10%vol d'H₂ et (b) la cellule 166.31 alimentée avec 100%vol d'H₂. D) Zoom du diagramme C. (travaux publiés dans J. Hydrogen Energy [90])

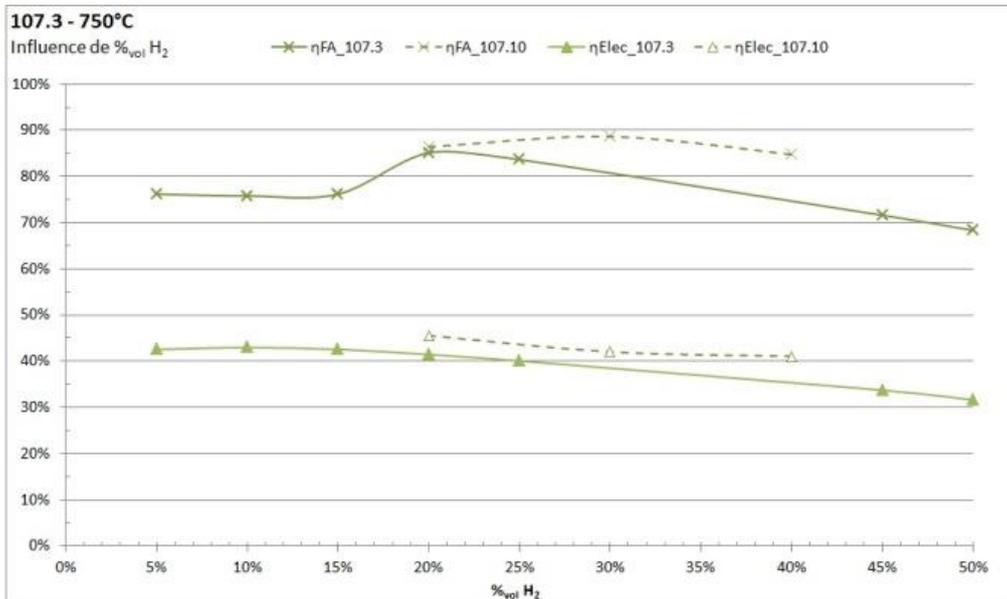
Tableau 3-7 : Mesures d'impédances à l'OCV et à 0,8 V (107.3) selon différentes concentrations d'H₂ à 750°C

Cellule	%vol H ₂ -N ₂	R ₁ S (Ω.cm ²)	R ₂ S ou R _{2A} S et R _{2B} S (Ω.cm ²)	C ₂ /S ou C _{2A} /S et C _{2B} /S (F.cm ⁻²)	R ₃ S (Ω.cm ²)	C ₃ /S (F.cm ⁻²)
107.3	10-90	0,37	1,53	3,6.10 ⁻³	0,36	0,35
107.9	40-60	0,36	0,14 et 0,16	1,50.10 ⁻³ et 1,8.10 ⁻²	0,17	0,79
166.31	100-0	0,24	0,29	4,0.10 ⁻³	0,07	0,81
107.3 - 0,8V	40-60	0,36	0,05	4,7.10 ⁻²	0,21	0,69

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A)



B)

Figure 3-14 : A) Evolution de la puissance maximale en fonction de la concentration en H₂ pour les cellules 107.3 et 107.10 ; B) Evolution du rendement faradique et du rendement électrique en fonction de la concentration en H₂ pour les cellules 107.3 et 107.10.

La figure 3-13-C compare les diagrammes d'impédance obtenus à 750°C et à l'OCV pour (a) la cellule 107.3 fonctionnant avec 10%_{vol} d'H₂ et (b) la cellule 166.31 fonctionnant avec de l'hydrogène pur. Le tableau 3-7 donne également les valeurs de résistances obtenues pour les cellules testées (107.3, 107.9 et 166.31) avec différentes concentrations d'H₂. Comme l'épaisseur de l'électrolyte n'est pas identique entre les cellules de la série 107 et de la série 166 il est normal que la résistance R1 varie. Elle a donc été soustraite sur le diagramme C pour une meilleure comparaison. On constate que la baisse de la teneur en H₂

induit une forte augmentation de la résistance R_2 ou $(R_{2A}+R_{2B})$ ainsi que de la résistance R_3 dans une moindre mesure. Cela confirme que ces résistances sont toutes les deux dépendantes du gaz combustible et régies par les phénomènes de transferts de masse [86].

Ainsi, la contribution des électrodes à la résistance totale de la cellule augmente fortement de 54% à 84% lorsque la teneur en H_2 passe de 45 à 10% d' H_2 . Quand de l'hydrogène pur est utilisé, on observe sur la figure 3-13-D, une accélération des phénomènes de transfert de masse qui permet de rendre détectable les phénomènes de transfert de charge dans les hautes fréquences [90]. Cela confirme que, dans le cas de combustibles dilués, tel que le gaz issu de la gazéification de la biomasse, ce sont bien les phénomènes de transferts de masse qui deviennent limitants.

Par ailleurs, des mesures sous courant à une tension fixée à 0,8 V ont montré que les résistances R_2 ou $(R_{2A}+R_{2B})$ et R_3 étaient beaucoup plus faibles. Sous courant, c'est donc l'électrolyte qui est responsable de la plus grande partie de la résistance totale de la cellule. C'est donc lui qu'il faudra rendre moins résistif, si l'on veut améliorer davantage les performances des cellules.

3.3.2 Influence du CO

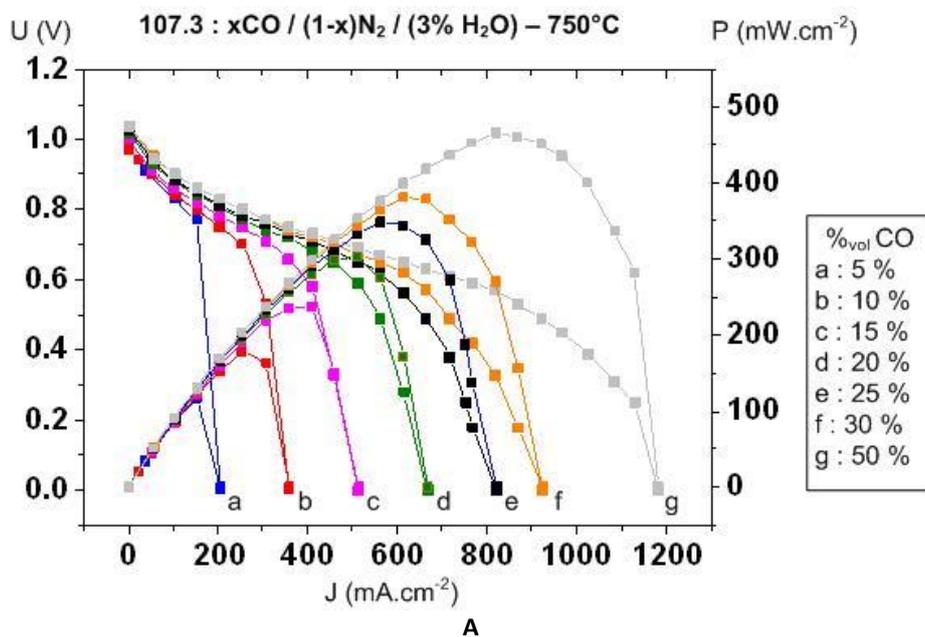
L'influence de CO est ici étudiée, dans un premier temps, en tant que combustible seul (mélange CO/N₂), afin de valider l'occurrence de la réaction électrochimique d'oxydation (3.7). Il est ensuite testé dans un mélange H₂/N₂.



3.3.2.1 Mélanges CO/N₂

3.3.2.1.a Courbes U-J et P-J

La figure 3-15-A montre l'évolution du potentiel U et de la densité de puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.3, alimentée côté anode par différentes concentrations de CO dilué dans du N₂ humidifié à 3%_{vol} à 750°C. Comme avec l'H₂, on observe une augmentation de la tension et de la densité de puissance délivrée par cellule lorsque la teneur en CO augmente.



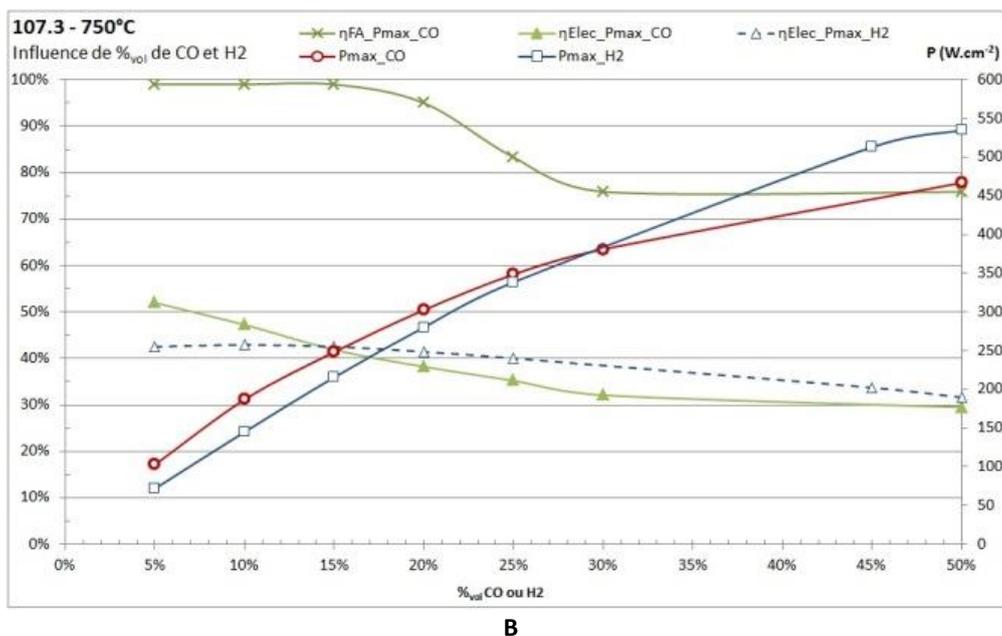


Figure 3-15 : A) Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.3 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%_{vol} H₂O) x%_{vol} CO/ (1-x)%_{vol} N₂ côté anode avec x = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 50. **B)** Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de la puissance maximale pour la cellule 107.3 en fonction de la concentration en CO et comparaison avec le fonctionnement sous H₂

Il apparaît ici que le rendement faradique dépend clairement de la teneur en CO (figure 3-15-B). On obtient des valeurs élevées (> 99%) pour des teneurs en CO comprises entre 5 et 15%_{vol}, permettant des rendements électriques de l'ordre de 42% à 52%. Ensuite, lorsque la concentration en CO augmente, on observe une baisse régulière du rendement faradique qui atteint 76% pour 50%_{vol} de CO. Cette évolution peut être liée à la réaction de « water-gas shift » (3.8) qui, à 750°C, est légèrement favorable dans le sens de la production d'H₂ selon les tables thermodynamiques ($\Delta G^{\circ}_{750^{\circ}\text{C}} = -2,29 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [17]. Cela signifie que le fait d'humidifier le mélange permet, pour les faibles concentrations de CO, de produire un peu d'H₂ et donc augmenter le rendement faradique et électrique. Finalement le CO participe, à la fois, à la réaction électrochimique d'oxydation et à la réaction de « water-gas shift », aboutissant toutes les deux à la production d'électricité. Par ailleurs, la formation de carbone à travers la réaction de Boudouard (3.9) peut être aussi envisagée. Or, d'après les conditions thermodynamiques, cette réaction n'est pas favorisée dans ce sens-là à 750°C ($\Delta G^{\circ}_{750^{\circ}\text{C}} = 5,22 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [17] et, de plus, aucune dégradation progressive n'a été observée au cours de la campagne d'essai.

Une étude complémentaire serait nécessaire pour une meilleure compréhension de ces aspects en utilisant notamment un banc de test à cellule scellée permettant d'analyser les produits de réactions en sortie.



Les densités de puissance, dont l'évolution est présentée sur la figure 3-15-B, sont supérieures à celles obtenues avec l'hydrogène, lorsque la concentration en combustible est inférieure à 25%_{vol}. A 27%_{vol}, on observe une inversion en faveur de l'hydrogène qui permet d'atteindre des valeurs plus élevées à 50%_{vol} (534 vs 467 mW.cm⁻²). Le rendement électrique suit la même règle, à la différence que l'inversion se fait à une concentration de 15%_{vol}. Cela s'explique en partie par un PCI molaire plus élevé pour le CO (-ΔH_r[°] = 282,99 kJ.mol⁻¹) comparé à celui de l'H₂ (-ΔH_r[°] = 241,83 kJ.mol⁻¹).

3.3.2.1.b Etude des résistances à l'OCV

La figure 3-16 présente les diagrammes d'impédances à l'OCV de la cellule 107.3 obtenus pour les différentes concentrations de CO à 750°C.

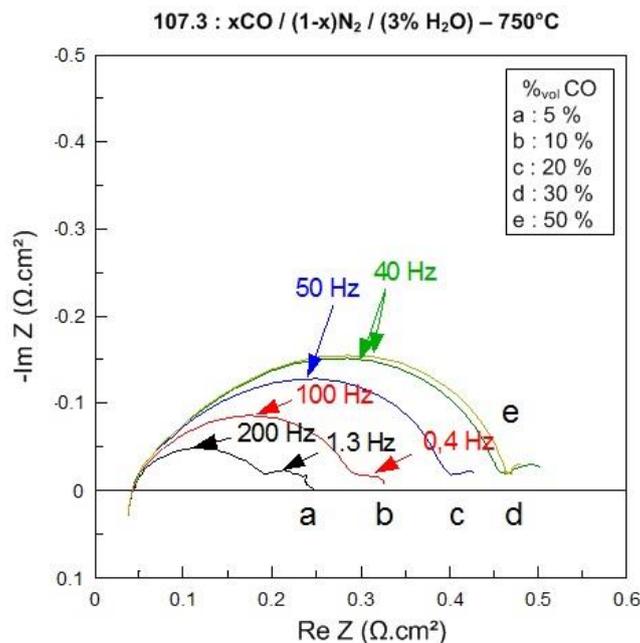
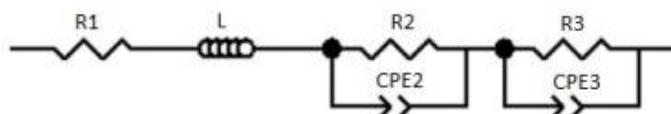


Figure 3-16 : Diagramme de Nyquist de la cellule 107.3 à l'OCV fonctionnant sous les conditions opératoires de la figure 3-15

Ils sont principalement composés de deux demi-cercles aplatis et peuvent donc être modélisés par le circuit électrique équivalent suivant :



Les résultats sont donnés dans le tableau 3-8. L'inductance L et la résistance R1 correspondant aux fils et à l'électrolyte ont logiquement les mêmes valeurs que celles obtenues avec l'H₂. Les capacités équivalentes C2 et C3⁸, liées aux transferts de masse, montrent des valeurs différentes qui peuvent s'expliquer par une molécule de CO aux propriétés différentes de celles de l'H₂. Aussi, l'élévation de la teneur en CO débouche sur un accroissement significatif de la résistance R2 qui devient la principale responsable de la résistance totale de la cellule : 86% pour une concentration de 50%_{vol} de CO. Au total, la part des électrodes atteint ainsi 87% à 94% lorsque la teneur en CO varie, respectivement, de 5%_{vol} à 50%_{vol}. Par ailleurs, contrairement à l'H₂, l'ASR augmente avec l'ajout de combustible dans le gaz. La cellule, et plus particulièrement l'anode, semble donc avoir plus de difficultés pour assurer la réaction électrochimique du CO dans les fortes concentrations. Cette observation ne peut pas être entièrement expliquée par la participation du CO à d'autres réactions, telle que la « water-gas shift » (3.8). Cela est peut-être aussi dû à un transfert de masse qui serait plus lent pour le CO que pour l'H₂.

Tableau 3-8 : Mesures d'impédances à l'OCV pour la cellule 107.3 à 750°C pour différentes concentrations de CO et comparaison avec H₂

% _{vol} CO-N ₂	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R ₁ S (Ω.cm ²)	R ₂ S ou R _{2A} S et R _{2B} S (Ω.cm ²)	C ₂ /S ou C _{2A} /S et C _{2B} /S (F.cm ⁻²)	R ₃ S (Ω.cm ²)	C ₃ /S (F.cm ⁻²)
5-95	2,46	0,32	1,66	4,1.10 ⁻⁴	0,46	0,31
10-90	3,25	0,34	2,71	5,3.10 ⁻⁴	0,24	1,67
20-80	4,28	0,35	3,82	6,4.10 ⁻⁴	0,49	5,54
30-70	5,02	0,35	4,47	7,0.10 ⁻⁴	0,56	4,66
50-50	5,27	0,35	4,54	7,1.10 ⁻⁴	0,38	5,03
% _{vol} H ₂ -N ₂						
10-90	0,83	0,37	1,53	3,6.10 ⁻³	0,36	0,35

⁸ Les capacités équivalentes C2 et C3 sont obtenues à partir des valeurs des paramètres CPE2 et CPE3 et des résistances R2 et R3.

3.3.2.2 Mélanges H₂/CO/N₂

3.3.2.2.a 107.10 : T = 850°C

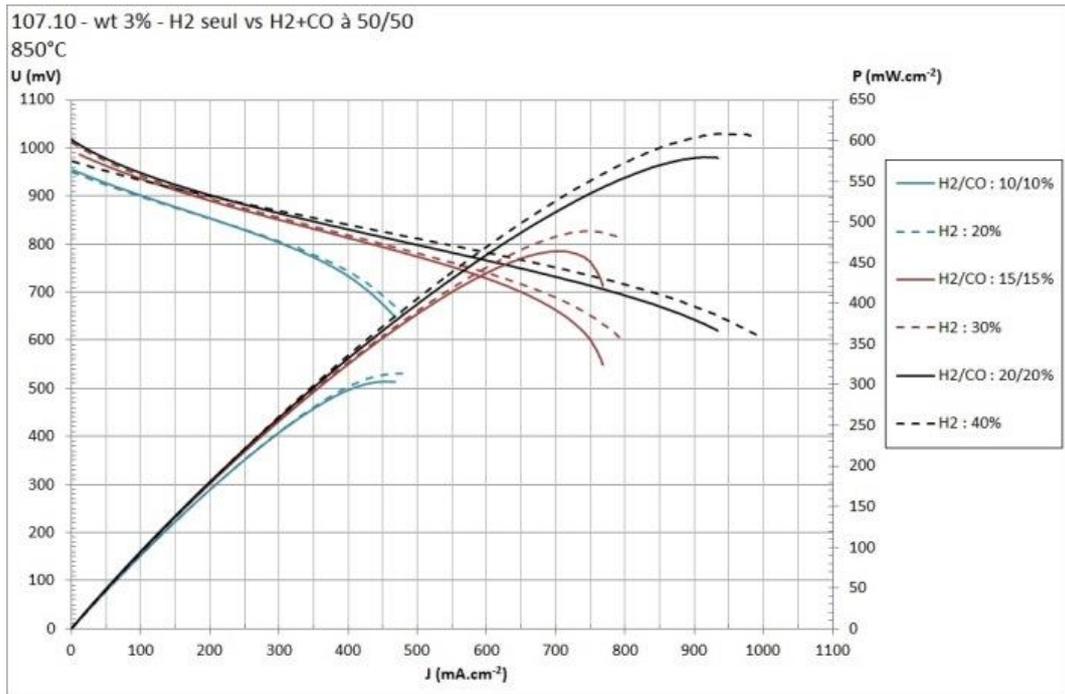
Les résultats précédents ont montré que les cellules 2R-Cell™ étaient en mesure de valoriser efficacement le CO ou l'H₂ séparément. Pour se rapprocher d'un gaz issu de la gazéification de la biomasse, il est proposé ici d'étudier trois mélanges aux proportions égales entre le CO et l'H₂ :

- CO : 10%_{vol} / H₂ : 10%_{vol} / N₂ : 80%_{vol}
- CO : 15%_{vol} / H₂ : 15%_{vol} / N₂ : 70%_{vol}
- CO : 20%_{vol} / H₂ : 20%_{vol} / N₂ : 60%_{vol}

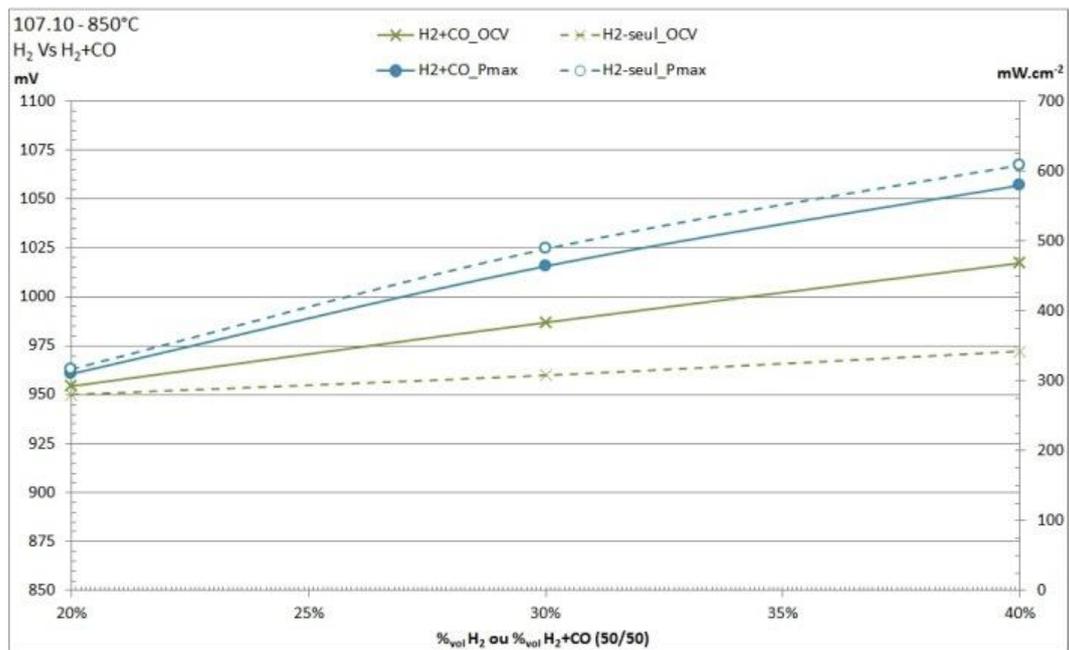
La figure 3-17-A montre les courbes de polarisation obtenues pour la cellule 107.10 à 850°C pour ces différents mélanges contenant 20, 30 et 40%_{vol} de combustible et sont comparées à celles mesurées avec l'H₂ seul. Comme pour les résultats précédents (H₂ seul ou CO seul), on observe une croissance régulière de la puissance maximale délivrée par la cellule, avec l'augmentation de la teneur en combustible. Ainsi, à 850°C, il est possible d'atteindre 580 mW.cm⁻² avec CO/H₂ à 20/20%_{vol}, soit une puissance légèrement inférieure (environ 5%) à celle de 609 mW.cm⁻² obtenue avec 40%_{vol} d'H₂.

Pour une concentration en combustible totale de 20%_{vol}, que ce soit un mélange CO/H₂ ou H₂ seul, on obtient la même valeur de densité de puissance ainsi que la même valeur élevée de rendement faradique (95%). Avec l'augmentation de la teneur en combustible, le rendement faradique tend à diminuer pour atteindre 87% à 20/20%_{vol} de combustible CO/H₂. D'après les conditions thermodynamiques à 850°C [17], la réaction de « water-gas shift » (3.8) est cette fois-ci légèrement déplacée vers la production de CO ($\Delta G^{\circ}_{850^{\circ}\text{C}} = 0,82 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Le CO₂ produit par la réaction électrochimique pourrait réagir avec l'H₂ et donc augmenter localement la concentration en CO et en H₂O. Or, comme on l'a vu dans les résultats précédents, l'oxydation du CO induit des phénomènes de transfert de masse intrinsèques plus « lents » qui pourraient expliquer les performances légèrement moins bonnes pour le mélange H₂/CO que pour H₂ seul. Cela se retrouve également sur la valeur du rendement électrique qui diminue sensiblement mais qui reste cependant toujours supérieur à 40%.

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A



B

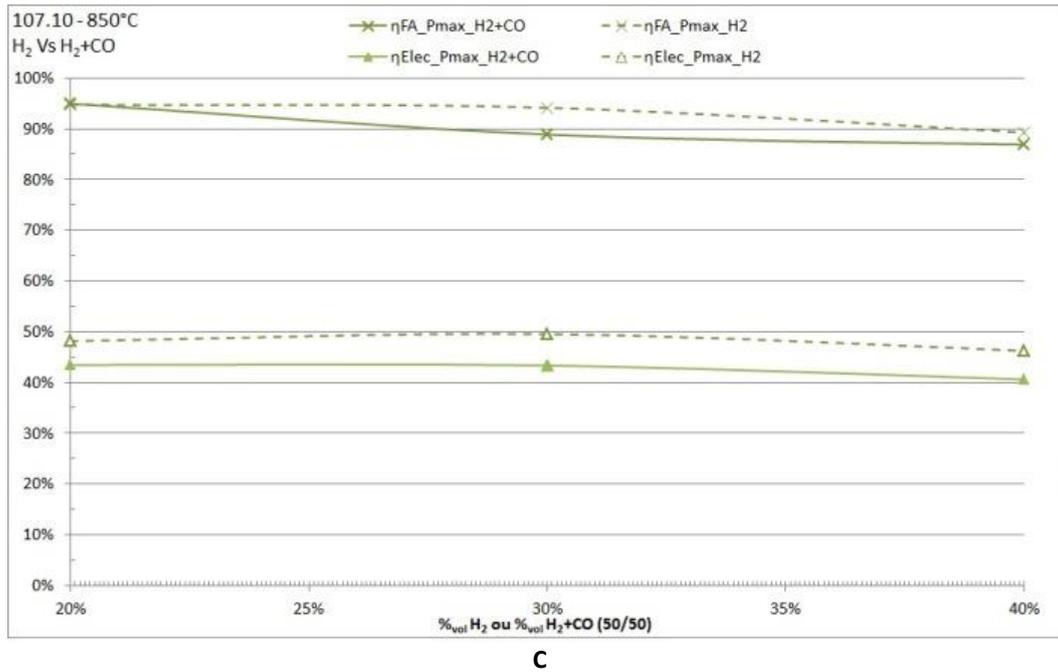


Figure 3-17 : A) Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié ($3\%_{\text{vol}} \text{H}_2\text{O}$) $x\%_{\text{vol}} \text{CO} / x\%_{\text{vol}} \text{H}_2 / (1-2x)\%_{\text{vol}} \text{N}_2$ côté anode avec $x = 10, 15, 20$; B) Evolution de la puissance maximale et de l'OCV pour la cellule 107.10 en fonction du mélange CO/H₂ et comparaison avec le fonctionnement sous H₂ ; C) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR pour la cellule 107.10 en fonction du mélange CO/H₂ et comparaison avec le fonctionnement sous H₂

3.3.2.2.b 107.2 : $T = 750^{\circ}\text{C}$

A la température de 750°C , on déplace cette fois la réaction de « water-gas shift » (3.8) vers la production d'H₂ ($\Delta G^{\circ}_{750^{\circ}\text{C}} = -2,29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La teneur totale en combustible est fixée à $40\%_{\text{vol}}$ et les proportions de CO/H₂ suivantes ont été étudiées :

- CO : $15\%_{\text{vol}}$ / H₂ : $25\%_{\text{vol}}$ / N₂ : $60\%_{\text{vol}}$
- CO : $20\%_{\text{vol}}$ / H₂ : $20\%_{\text{vol}}$ / N₂ : $60\%_{\text{vol}}$
- CO : $25\%_{\text{vol}}$ / H₂ : $15\%_{\text{vol}}$ / N₂ : $60\%_{\text{vol}}$

La figure 3-18 présente les résultats obtenus et les compare avec un fonctionnement à $40\%_{\text{vol}}$ d'H₂. On constate clairement que, contrairement au fonctionnement à 850°C , l'augmentation de la part de CO dans le combustible permet d'accroître les performances et d'obtenir des densités de puissances plus élevées qu'avec $40\%_{\text{vol}}$ d'H₂.

Ainsi il est possible d'atteindre $608 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec CO/H₂ à $20/20\%_{\text{vol}}$ contre $539 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ avec $40\%_{\text{vol}}$ d'H₂ soit une augmentation d'environ 13%. Le rendement faradique est aussi meilleur atteignant même une valeur de 100,5% pour le mélange CO/H₂ à $25/15\%_{\text{vol}}$

qui peut s'expliquer par la conversion des 3%_{vol} d'H₂O en H₂ à travers la réaction « water-gas shift ». En effet l'H₂O injectée n'est pas prise en compte dans le calcul de ce rendement et si c'était le cas, en considérant une conversion totale, la valeur descendrait à 93,5%.

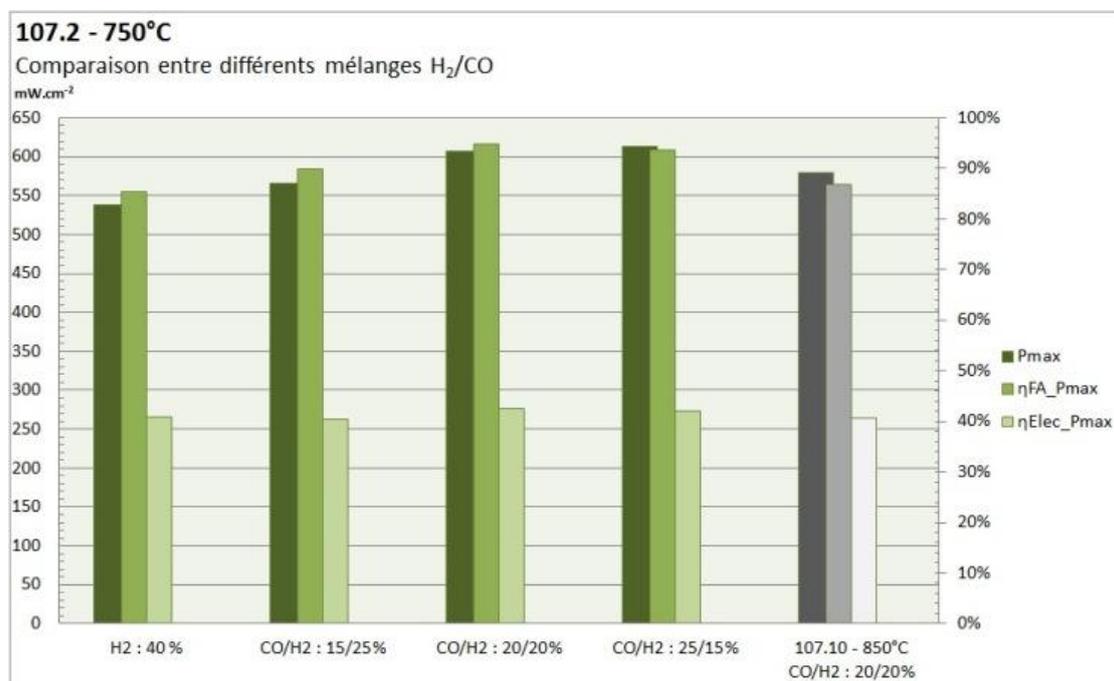


Figure 3-18 : Histogramme comparant l'évolution de la puissance maximale, du rendement faradique et du rendement électrique pour la cellule 107.2 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous différents mélanges CO/H₂ humidifié à 3%_{vol} côté anode avec un fonctionnement à 40%_{vol} d'H₂.

3.3.2.2.c Comparaison des résistances

Ces observations sont confirmées par les mesures d'impédances à l'OCV dont les principales valeurs sont données et comparées dans le tableau 3-9. L'influence de la composition du mélange a été étudiée à partir des mesures réalisées sur les deux cellules différentes 107.2 et 107.10. Pour cela, il a d'abord été vérifié que ces deux cellules donnaient des résultats identiques à 750°C pour la composition H₂/N₂ de 40/60%_{vol}.

A 850°C on observe, aussi bien pour 40%_{vol} d'H₂ ou 20/20%_{vol} de CO/H₂ une diminution de R_{1S} corrélée à l'augmentation de la conductivité de l'électrolyte avec la température et conformément aux résultats obtenus dans la partie 3.3.1. On constate alors qu'à 750°C le mélange 20/20%_{vol} de CO/H₂ n'entraîne pas ici de modifications visibles des résistances comparé à un fonctionnement avec 40%_{vol} d'H₂. Or, à 850°C et malgré l'augmentation notable de la conductivité de l'électrolyte, on observe une résistance totale de la cellule plus élevée provoquée vraisemblablement par les phénomènes de transfert de masse aux électrodes.

En effet la contribution des électrodes à l'ASR passe de 56% pour 750°C à 80% pour 850°C. Par ailleurs, sous courant à un potentiel fixé à 0,8 V (tableau 3-10), c'est-à-dire dans des conditions réelles de fonctionnement, on constate à nouveau une nette diminution de la résistance liée aux électrodes.

Tableau 3-9 : Comparaison des mesures d'impédances à l'OCV entre les cellules 107.2 et 107.10 à 750°C et 850°C pour un fonctionnement sous H₂ à 40%_{vol} et sous H₂/CO à 20/20%_{vol}

Cellule	T°C	% _{vol} CO-H ₂ -N ₂	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS}	
					(Ω.cm ²)	Part
107.2	750°C	0-40-60	0,68	0,29	0,39	57%
107.2	750°C	20-20-60	0,64	0,28	0,36	56%
107.10	750°C	0-40-60	0,67	0,30	0,37	55%
107.10	850°C	0-40-60	0,45	0,17	0,28	62%
107.10	850°C	20-20-60	0,92	0,18	0,74	80%

Tableau 3-10 : Mesures d'impédances sous courant à 0,8V de la cellule 107.10 à 750°C et 850°C pour un fonctionnement sous H₂ à 40%_{vol} et sous H₂/CO à 20/20%_{vol}

Cellule	T°C	% _{vol} CO-H ₂ -N ₂	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS}	
					(Ω.cm ²)	Part
107.10	750°C	0-40-60	0,39	0,27	0,12	30%
107.10	850°C	0-40-60	0,30	0,16	0,14	47%
107.10	850°C	20-20-60	0,32	0,17	0,15	47%

Finalement, contrairement au fonctionnement sous H₂, la diminution de la température est propice à l'amélioration des performances avec le mélange CO/H₂ pour ce type de cellule. Ces résultats ont été confirmés par des essais réalisés à 750°C sur la cellule 107.3 (non présentés dans ce manuscrit). Un compromis doit donc être trouvé entre une température suffisamment élevée pour :

- éviter les risques de formation de carbone,
- avoir une conductivité d'électrolyte suffisante,
- assurer une activation thermodynamique des réactions aux électrodes,

et une température inférieure à l'équilibre de shift pour éviter la réaction de l'H₂ avec le CO₂, induisant une production de CO et une augmentation de la résistance liée aux transferts de masse, particulièrement si la cellule doit fonctionner sous courant.

3.3.3 Influence du CO₂

Le CO₂ est présent dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse dans des proportions allant de 5 à 20%_{vol}. Il est donc proposé ici d'étudier son influence, d'abord en présence d'H₂ uniquement, puis dans un mélange H₂/CO, pour différentes compositions et températures.

3.3.3.1 Mélanges H₂/CO₂/N₂

Deux cellules ont été testées avec ce mélange : la 107.2 à 750°C et la 107.9 à 850°C. Le pourcentage d'H₂ est fixé à 40%_{vol} et le CO₂ est progressivement ajouté par palier de 5%_{vol} jusqu'à une teneur de 20%_{vol}, le N₂ complétant le mélange toujours humidifié à 3%_{vol}. Les résultats sont présentés dans le tableau 3-11.

Globalement, à 750°C, le CO₂ a assez peu d'impact sur le fonctionnement de la cellule. On observe une légère baisse (-1,7%) de la puissance délivrée, passant de 524,5 mW.cm⁻² sans CO₂ à 515,5 mW.cm⁻² avec 20%_{vol} de CO₂, sans impact majeur sur les valeurs de rendement faradique et électrique. On constate aussi une légère diminution de l'OCV avec l'augmentation de la teneur en CO₂. L'ASR, et plus particulièrement la résistance aux électrodes, diminue avec l'ajout de CO₂ sans pour autant augmenter les performances de la cellule en termes de puissance maximale. La présence de CO₂ semble donc améliorer les transferts de masse aux électrodes pour l'H₂, mais cela est contrebalancé par la diminution de la tension.

A 850°C, on observe les mêmes phénomènes avec une baisse un peu plus importante (-4,2%) de la puissance délivrée passant de 507 mW.cm⁻² sans CO₂ à 485,6 mW.cm⁻² avec 20%_{vol} de CO₂. Aussi, à cette température, l'équilibre de shift se déplace en faveur de la production de CO qui pourrait expliquer, en partie, la baisse du rendement faradique.

Tableau 3-11 : Influence du CO₂ dans un mélange à 40%_{vol} H₂/N₂ pour la cellule 107.2 fonctionnant à 750°C et la cellule 107.9 fonctionnant à 850°C - Comparaison des valeurs obtenues : OCV, P_{max}, ASR, R_{1S}, Re_{IS}.

% _{vol} H ₂ -CO ₂ -N ₂	OCV V	P _{max} mW.cm ⁻²	η _{FA_Pmax} %	η _{Elec_Pmax} %	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part
<u>107.2 - 750°C</u>								
40-0-60	1	524,5	80,5	39,9	0,72	0,30	0,42	58%
40-5-55	0,99	520,3	85,4	39,5	0,67	0,30	0,37	55%
40-10-50	0,99	520,8	85,5	39,6	0,63	0,30	0,33	52%
40-15-45	0,97	519,7	85,3	39,5	0,52	0,30	0,22	42%
40-20-40	0,96	515,5	80,5	39,2	0,51	0,30	0,21	41%
<u>107.9 - 850°C</u>								
40-0-60	0,96	507,0	80,5	38,5	0,60	0,21	0,39	65%
40-5-55	0,96	498,6	80,5	37,9	0,54	0,21	0,33	61%
40-10-50	0,94	498,6	80,5	37,9	0,49	0,21	0,28	57%
40-15-45	0,93	493,5	75,8	37,5	0,47	0,21	0,26	55%
40-20-40	0,93	485,6	75,8	36,9	0,44	0,21	0,23	52%

3.3.3.2 Mélanges H₂/CO/CO₂/N₂

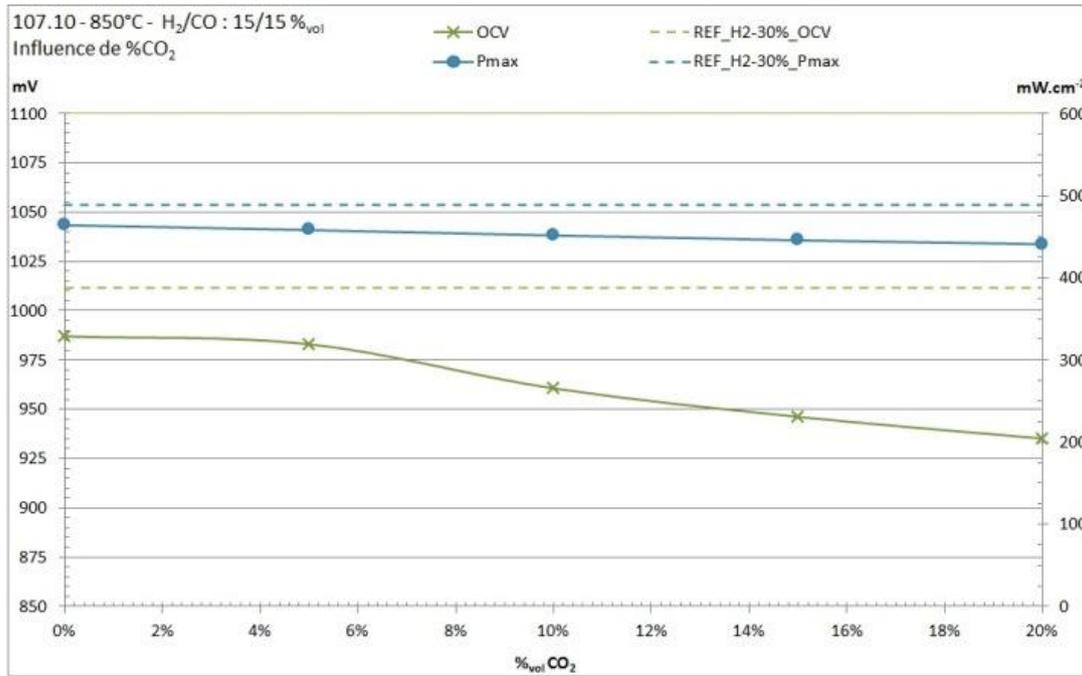
L'influence de la présence du CO₂ a ensuite été étudiée pour différents mélanges représentatifs de la composition du gaz de synthèse. Les résultats présentés ci-après ont été obtenus avec une concentration en H₂/CO/N₂ fixée à 15/15/70-x_{CO2}%_{vol}, correspondant à une composition réaliste du gaz produit en sortie de réacteur.

3.3.3.2.a Influence de la concentration en CO₂ : 107.10 - T = 850°C

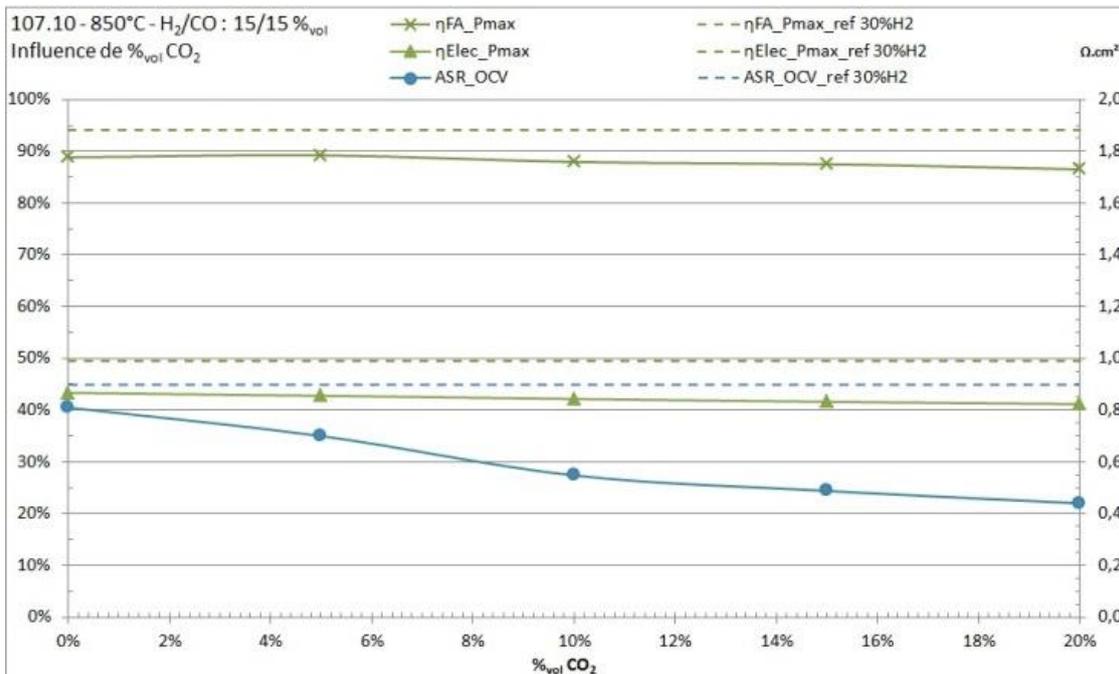
La figure 3-19-A présente les résultats obtenus pour différentes concentrations de CO₂ allant de 0 à 20%_{vol}. Comme pour les mélanges H₂/CO₂, on constate une légère diminution de la puissance délivrée (-5,2%) avec l'augmentation de la concentration en CO₂, passant de 464 à 440 mW.cm⁻², pour une teneur en CO₂ respectivement de 0 à 20%_{vol}. Elle reste cependant proche de la valeur obtenue avec 30%_{vol} d'H₂ à la même température (489 mW.cm⁻²). De même, la valeur de l'OCV et de la tension sous courant diminue avec la présence de CO₂. Il est possible de relier cette observation tout simplement au potentiel de Nernst du couple CO/CO₂ qui dépend des pressions partielles de CO, CO₂ et O₂ (3.10).

$$E_{th-CO/CO_2}(T)_{i=0} = E^{\circ}_{CO/CO_2}(T) - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO} P_{O_2}^{1/2}} \right) \quad (3.10)$$

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A



B

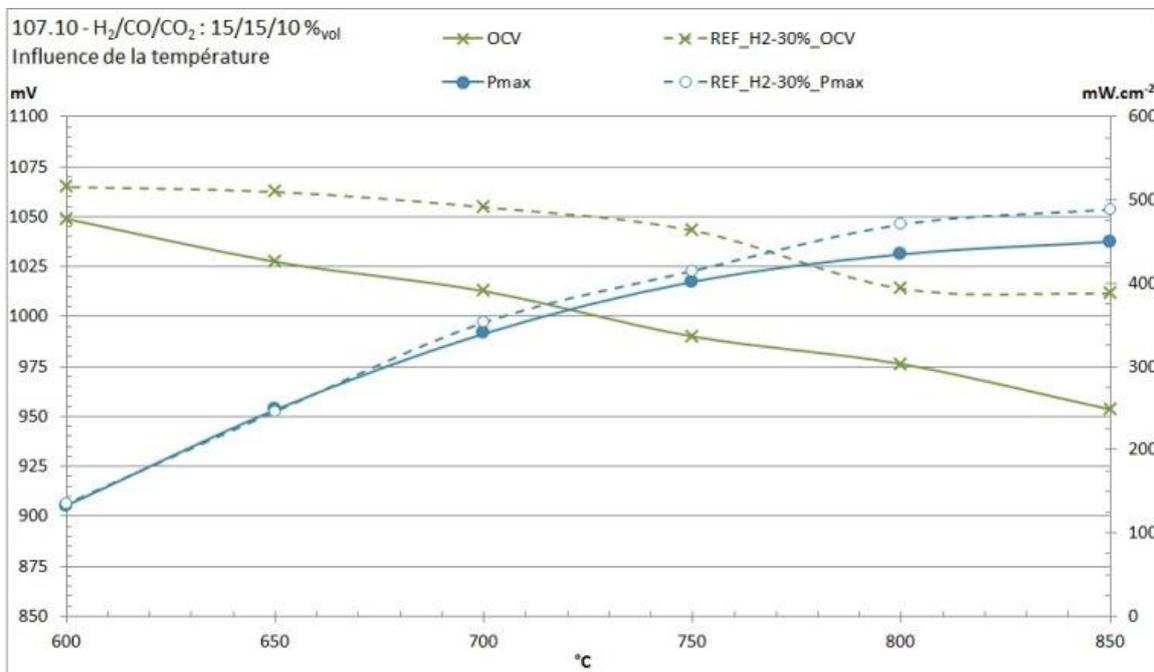
Figure 3-19 : A) Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%_{vol} H₂) 15%_{vol} H₂ / 15%_{vol} CO / x%_{vol} CO₂ / (0,7-x)%_{vol} N₂ côté anode avec x = 0, 5, 10, 15, 20 ; **B)** Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de la puissance maximale pour la cellule 107.10 en fonction de la concentration en CO₂ et comparaison avec le fonctionnement sous 30%_{vol} H₂

La figure 3-19-B montre un rendement faradique très satisfaisant, compris entre 86 et 89% conduisant à un rendement électrique supérieur à 40%. Il s'agit d'un bon résultat, sachant que la meilleure valeur de rendement électrique obtenue dans cette étude est de 49,5%. La résistance totale de la cellule diminue quand la teneur en CO₂ augmente, ce qui confirme l'effet bénéfique de ce constituant.

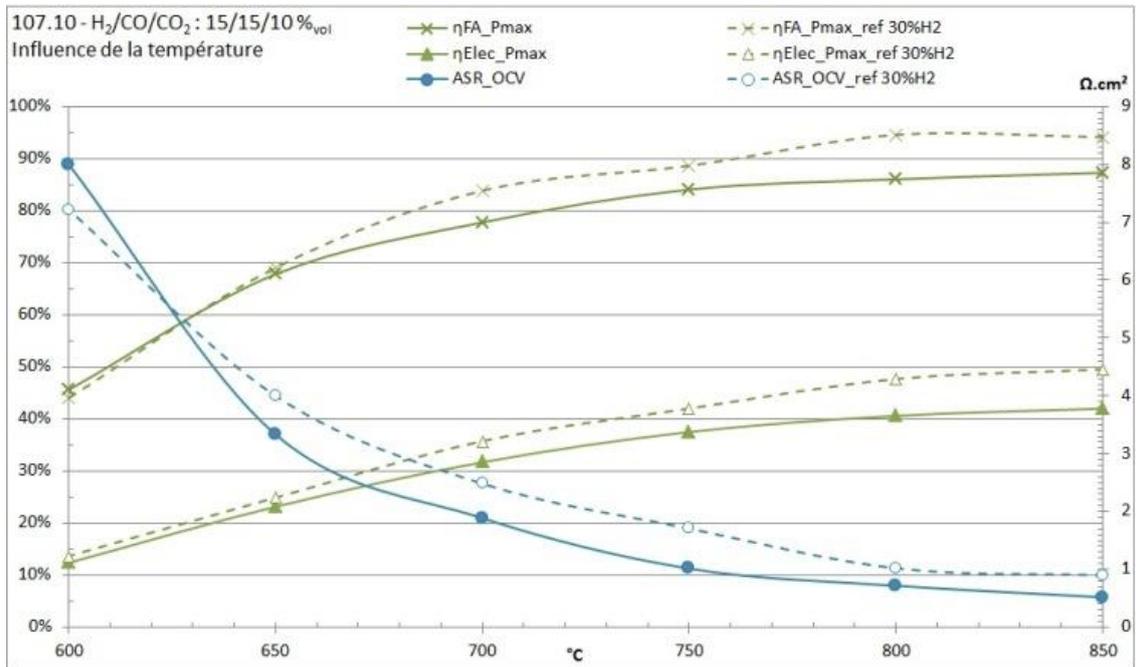
3.3.3.2.b *Influence de la température : 107.10 - CO₂ = 10%_{vol}*

La figure 3-20-A présente les résultats obtenus pour la cellule 107.10 alimentée par un mélange humidifié (3%_{vol} H₂O) fixé à 15%_{vol} H₂ / 15%_{vol} CO / 10%_{vol} CO₂ / 60%_{vol} N₂ pour différentes températures allant de 600°C à 850°C.

A partir de 650°C, la puissance délivrée par le mélange H₂/CO/CO₂ devient inférieure à celle fournie par H₂ pur. L'écart entre les valeurs augmente légèrement avec la température. A 750°C, la puissance est de 401,8 mW.cm⁻² sous le mélange H₂/CO/CO₂ contre 414,8 mW.cm⁻² sous H₂ pur, soit une différence de 3%. L'OCV sous H₂/CO/CO₂ est toujours inférieur à celui mesuré sous H₂ pur. Comme c'est le cas pour H₂ pur, il diminue aussi quand la température augmente.



A



B

Figure 3-20 : A) Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance maximale P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.10 fonctionnant sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%_{vol} H₂O) 15%_{vol} H₂ / 15%_{vol} CO / 10%_{vol} CO₂ / 60%_{vol} N₂ côté anode pour différentes températures allant de 600 à 850°C ; B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR pour la cellule 107.10 en fonction de la température et comparaison avec le fonctionnement sous 30%_{vol} H₂

La figure 3-20-B montre que, contrairement au fonctionnement sous H₂/CO, l'augmentation de la température permet ici d'améliorer les performances de la cellule, comme c'était le cas sous H₂ pur. On observe une augmentation du rendement faradique qui se stabilise entre 84 et 87% pour des températures comprises entre 750 et 850°C. Le rendement électrique passe de 37,5% à 42,0%, pour ces mêmes températures. A partir de 800°C, on voit apparaître un écart plus important entre les valeurs de rendement faradique et électrique obtenues sous 30%_{vol} d'H₂ et celles obtenues avec le mélange H₂/CO/CO₂, alors que celui observé entre les valeurs d'ASR diminue (tableau 3-12). La réaction de « water-gas shift », dont l'équilibre s'inverse entre 820 et 825°C (3.8) [17], doit certainement avoir une influence. Cependant, comme les conditions de fonctionnement sont très proches de cette température et que la présence d'inhomogénéités et de gradients de températures locaux est possible, les interprétations sont difficiles. Par ailleurs, l'équilibre de cette réaction dépend aussi de la concentration des constituants qui varient avec la consommation du combustible.

Il semble toutefois, que la présence du CO₂ dans le gaz atténue l'influence positive ou négative de la réaction de « water-gas shift », observée lors du fonctionnement des cellules sous H₂/CO.

Il a été également remarqué que pour un mélange H₂/CO/CO₂ à 20/20/10%_{vol}, l'ASR était plus élevée que sous 40%_{vol} d'H₂, alors qu'elle était plus faible pour H₂/CO/CO₂ à 15/15/10%_{vol}.

Tableau 3-12 : Comparaison des valeurs d'ASR, de rendement faradique et de rendement électrique entre le fonctionnement de la cellule 107.10 sous 30%_{vol} d'H₂ et sous un mélange H₂/CO/CO₂ à 15/15/10%_{vol} pour différentes températures.

T°C	30% _{vol} H ₂			H ₂ /CO/CO ₂ : 15/15/10% _{vol}			Ecart ASR	Ecart η _{FA}	Ecart η _{Elec}
	ASR_OCV Ω.cm ²	η _{FA} Pmax	η _{Elec} Pmax	ASR_OCV Ω.cm ²	η _{FA} Pmax	η _{Elec} Pmax			
850	0,90	94,1%	49,5%	0,52	87,3%	42,0%	-0,38	-6,8%	-7,5%
800	1,02	94,6%	47,7%	0,72	86,0%	40,6%	-0,30	-8,5%	-7,1%
750	1,71	88,6%	42,0%	1,02	84,1%	37,5%	-0,69	-4,6%	-4,5%
700	2,48	83,9%	35,8%	1,89	77,8%	31,7%	-0,60	-6,1%	-4,1%

3.3.4 Mélange représentatif du syngas

Le dernier gaz manquant pour se rapprocher d'un gaz de synthèse parfaitement épuré est le CH₄. Dans le cas de réacteur à lit fixe co-courant utilisant l'air comme agent gazéifiant, il peut être présent dans des proportions allant jusqu'à 3%_{vol}. Compte tenu des équilibres thermodynamiques mettant en jeu à la fois ce gaz et les autres constituants du mélange, l'influence de ce composant a été étudiée.

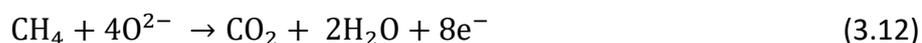
3.3.4.1.a Courbes U-J et P-J et performances

Les résultats à 750°C, pour la cellule 107.10 alimentée avec un gaz constitué de 17%_{vol} d'H₂, 20%_{vol} de CO, 10%_{vol} de CO₂, 50%_{vol} de N₂ et une teneur en CH₄ de 3%_{vol}, sont présentés sur la figure 3-21 et comparés à ceux obtenus précédemment.

La densité de puissance maximale obtenue avec une composition représentative d'un gaz issu de la gazéification de la biomasse est de 502 mW.cm⁻², soit supérieure à celle obtenue sans CH₄ (482 mW.cm⁻²) mais inférieure au fonctionnement sous 40%_{vol} d'H₂. Ce résultat est fondamental pour les travaux menés dans le cadre de cette thèse et pour le projet ValorPac, car il valide le fonctionnement de la pile SOFC avec un gaz semblable à celui produit par la gazéification de la biomasse après épuration.

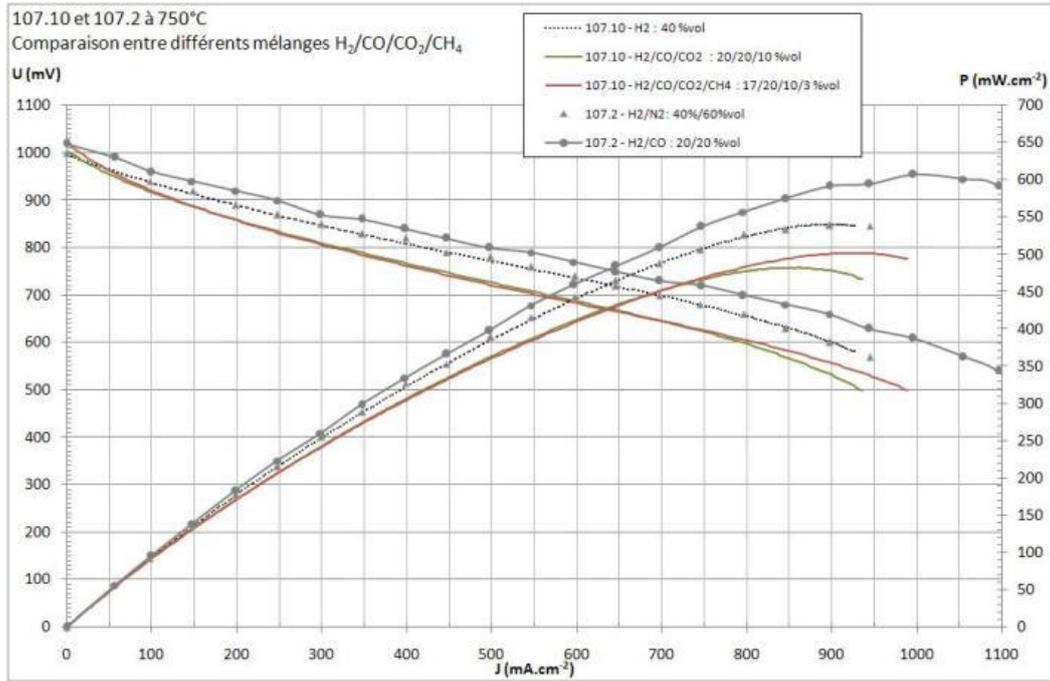
Comme on peut le voir sur figure 3-21-C, ces résultats conduisent à un rendement faradique de 71%, plus faible que pour les autres expériences réalisées avec une teneur en combustible de 40%_{vol}. La réaction de « steam reforming » (3.11) pourtant attendue dans ces conditions de températures ($\Delta G^{\circ}_{750^{\circ}\text{C}} = -33 \text{ kJ.mol}^{-1}$) [17] n'est peut-être pas complètement réalisée. Or, malgré sa faible teneur (3%_{vol}), le CH₄ représente 20% de l'énergie entrante. D'après la réaction (3.12) et le débit molaire injecté il contribuerait à produire, avec 315 mA.cm⁻², près de 25% de courant maximal théorique calculé à 1287 mA.cm⁻². Il a aussi été vérifié que si la teneur en CH₄ devenait trop élevée, les puissances chutaient de façon importante, et régulièrement au cours du fonctionnement, jusqu'à la destruction totale de l'anode.

La réaction de « steam reforming » a donc une importance capitale d'un point de vue énergétique et durée de vie des piles SOFC alimentées avec du CH₄. Concernant l'association avec la gazéification, cette réaction peut être optimisée directement dans l'enceinte du réacteur, aboutissant à une faible teneur en CH₄ dans le gaz de synthèse au profit du CO et de l'H₂. Les résultats du chapitre 2 ont notamment montré une teneur en CH₄ de l'ordre de 1%_{vol}.

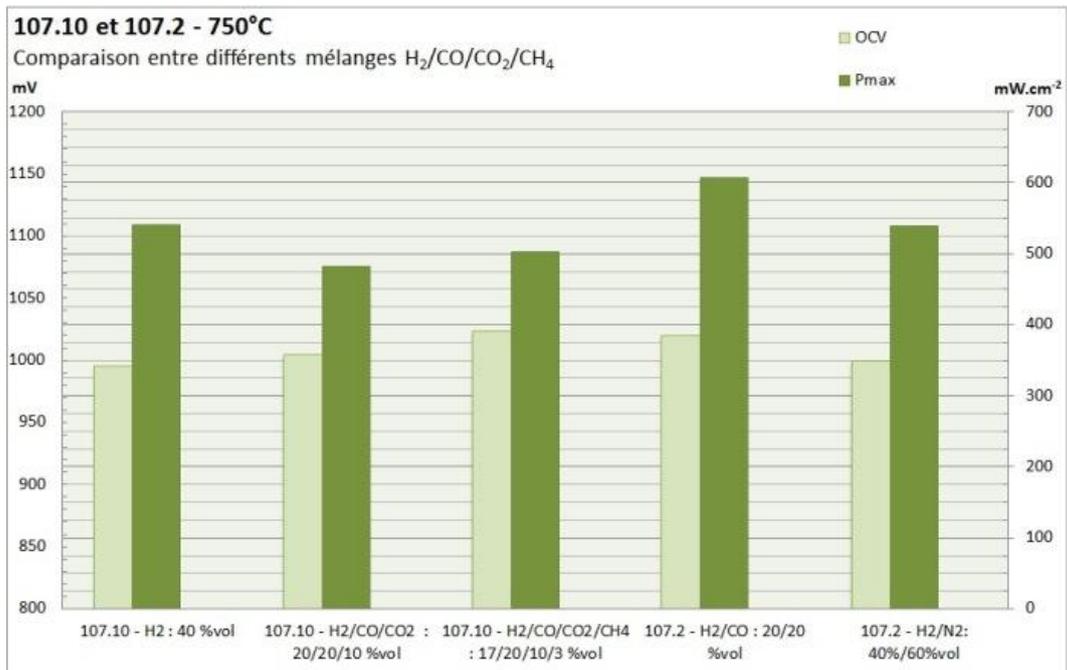


On remarque également que les cellules 107.2 et 107.10 offrent des résultats de fonctionnement quasi-identiques avec 40%_{vol} d'H₂ à 750°C. Finalement le mélange permettant les meilleures performances à 750°C est celui réalisé avec 20%_{vol} d'H₂ et 20%_{vol} de CO sans CO₂. En effet, la présence de ce dernier constituant semble limiter la réaction de « water gas shift » et son effet bénéfique lié à la formation supplémentaire d'H₂.

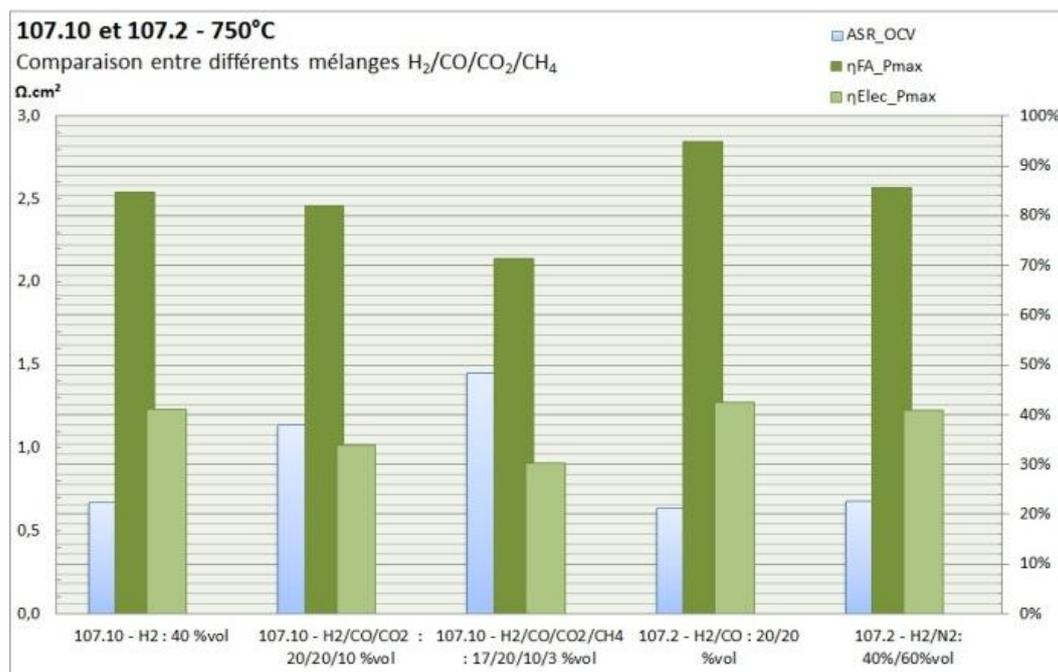
Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A



B



C

Figure 3-21 : A) Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour les cellules 107.10 et 107.2 fonctionnant sous air côté cathode et sous différents mélanges humidifié (3%vol H₂O) de H₂/CO/CO₂/CH₄/N₂ côté anode à 750°C ; B) Comparaison de la puissance maximale et de l'OCV ; C) Comparaison du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR

3.3.4.1.b Etude des résistances

Les mesures d'impédance réalisées à l'OCV confirment la part importante des électrodes et des transferts de masse dans la résistance totale de la cellule. Comme le montre le tableau 3-13, elles représentent 76% lorsque la cellule fonctionne avec le mélange le plus représentatif du syngas.

Selon le tableau 3-14, sous courant les résultats sont différents. En effet, à 0,8V la part des électrodes est divisée par deux et c'est finalement l'électrolyte qui devient responsable de 61% de la résistance totale de la cellule. Comparé à un fonctionnement sous H₂ on peut tout de même noter une sensible augmentation de la résistance liée aux électrodes. L'optimisation des performances de ces cellules SOFC passe, à la fois, par une augmentation de la conductivité de l'électrolyte et par une amélioration des transferts de masse, dans le compartiment anodique principalement.

Tableau 3-13 : Comparaison des mesures d'impédances à l'OCV pour les cellules 107.10 et 107.2 fonctionnant sous air côté cathode et sous différents mélanges humidifié (3%_{vol} H₂O) de H₂/CO/CO₂/CH₄/N₂ côté anode à 750°C

Cellule	% _{vol} CO-H ₂ -CO ₂ -CH ₄ -N ₂	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part
107.10	0-40-0-0-60	0,67	0,30	0,37	55%
107.10	20-20-10-0-50	1,14	0,33	0,81	71%
107.10	20-17-10-3-50	1,45	0,35	1,10	76%
107.2	0-40-0-0-60	0,68	0,29	0,39	57%
107.2	20-20-0-0-60	0,64	0,28	0,36	56%

Tableau 3-14 : Comparaison des mesures d'impédances sous courant à 0,8 V pour la cellule 107.10 fonctionnant sous air côté cathode et sous différents mélanges humidifié (3%_{vol} H₂O) de H₂/CO/CO₂/CH₄/N₂ côté anode à 750°C

Cellule	% _{vol} CO-H ₂ -CO ₂ -CH ₄ -N ₂	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part
107.10	0-40-0-0-60	0,39	0,27	0,12	30%
107.10	20-20-10-0-50	0,47	0,32	0,15	32%
107.10	20-17-10-3-50	0,49	0,30	0,19	39%

3.3.5 Influence de l'H₂S

L'H₂S est bien connu pour son influence très néfaste sur les anodes contenant du nickel. Les analyses du gaz de synthèse présentées dans le chapitre 2 donnent une concentration inférieure à 50 ppmv. Cependant il est préférable, dans un premier temps, d'évaluer l'impact de l'H₂S sur le fonctionnement des cellules 2R-Cell™ pour des concentrations allant de 1 à 5 ppmv.

3.3.5.1 Mélanges H₂/N₂/H₂S

L'influence de l'H₂S a été étudiée, dans un premier temps, sur des cellules alimentées par un mélange H₂/N₂ à 40/60%_{vol}. Les courbes de polarisation, présentées sur la figure 3-22 pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C, ne montrent pas d'influence majeure et immédiate de la présence d'H₂S dans le gaz pour des concentrations allant de 1 à 5 ppmv. La puissance maximale délivrée reste stable autour de 600 mW.cm⁻², pour un rendement faradique de 90% et un rendement électrique de 44%.

Cela est confirmé par les mesures d'impédance qui donnent des valeurs de résistances stables quelle que soit la teneur en H₂S (tableau 3-15).

On peut donc supposer qu'à ces teneurs et à cette température, l'H₂S n'a pas d'influence directe sur les mécanismes réactionnels mis en jeu dans le fonctionnement de la cellule.

Ces essais ont été reproduits à plusieurs reprises pour différentes températures, allant de 600 à 850°C avec la même cellule 107.10, aboutissant finalement à des premiers signes de dégradation sur les derniers tests. La température semble avoir aussi une influence, car à 650°C une dégradation immédiate des performances a été observée avec 4 ppmv d'H₂S.

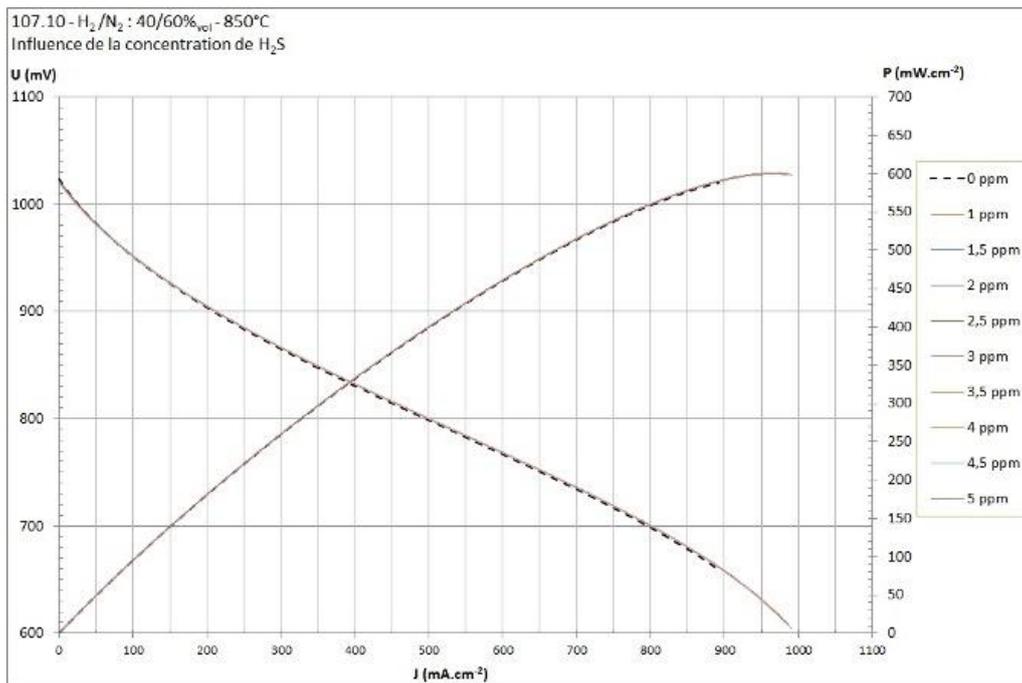


Figure 3-22 : Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ à 40/60%_{vol} (3%_{vol} H₂O) et différentes teneurs d'H₂S

Tableau 3-15 : Comparaison des mesures d'impédances à l'OCV et à 0,8 V pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ à 40/60%_{vol} (3%_{vol} H₂O) et différentes teneurs d'H₂S

H ₂ S ppm _{vol}	à l'OCV				à 0,8 V			
	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part
0 ^a	0,97	0,20	0,77	79%	0,32	0,19	0,13	40%
1	0,97	0,20	0,77	79%	0,32	0,18	0,14	44%
2	0,97	0,20	0,77	79%	0,32	0,18	0,14	44%
3	0,95	0,20	0,75	79%	0,32	0,18	0,14	44%
4	0,94	0,20	0,74	79%	0,32	0,18	0,14	44%
5	0,94	0,20	0,74	79%	0,32	0,17	0,14	44%

a : Mesure référence réalisée suite aux essais faits avec les mélanges CO/CO₂/CH₄, effectués avant les tests avec H₂S.

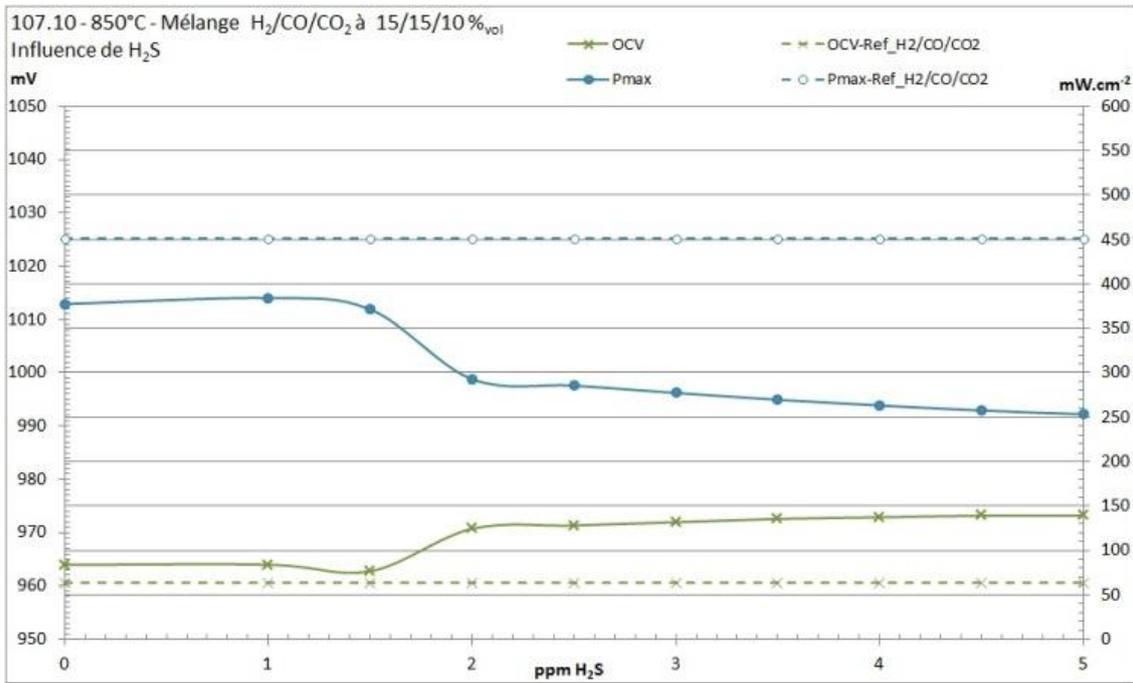
3.3.5.2 Mélanges H₂/CO/CO₂/H₂S/N₂

Suite aux essais qui viennent d'être présentés et réalisés sous un mélange H₂/N₂ de 40/60%_{vol}, l'étude de l'effet de l'H₂S a ensuite été poursuivie avec la cellule 107.10. Elle est alimentée cette fois-ci par un mélange humidifié (3%_{vol} H₂O) de 15%_{vol} H₂ / 15%_{vol} CO / 10%_{vol} CO₂ / 60%_{vol} N₂. Comme le montre la figure 3-23-A, contrairement à ce qui était observé dans le cas du mélange H₂/N₂, l'introduction de H₂S à 850°C entraîne une diminution de puissance dès 2 ppmv, suggérant, soit une influence plus forte de ce contaminant sur les réactions chimiques en présence de CO et CO₂, soit un effet de vieillissement de la cellule. La dernière hypothèse semble la plus probable car l'on observe à 0 ppmv d'H₂S une puissance maximale de 377 mW.cm⁻². Cette valeur est donc bien inférieure à celle obtenue avant le début des tests réalisés avec H₂/N₂/H₂S qui était de 451 mW.cm⁻² sous les mêmes conditions opératoires. On observe une accélération du phénomène entre 1,5 et 2 ppmv où l'on constate, également, une baisse notable du rendement faradique et du rendement électrique.

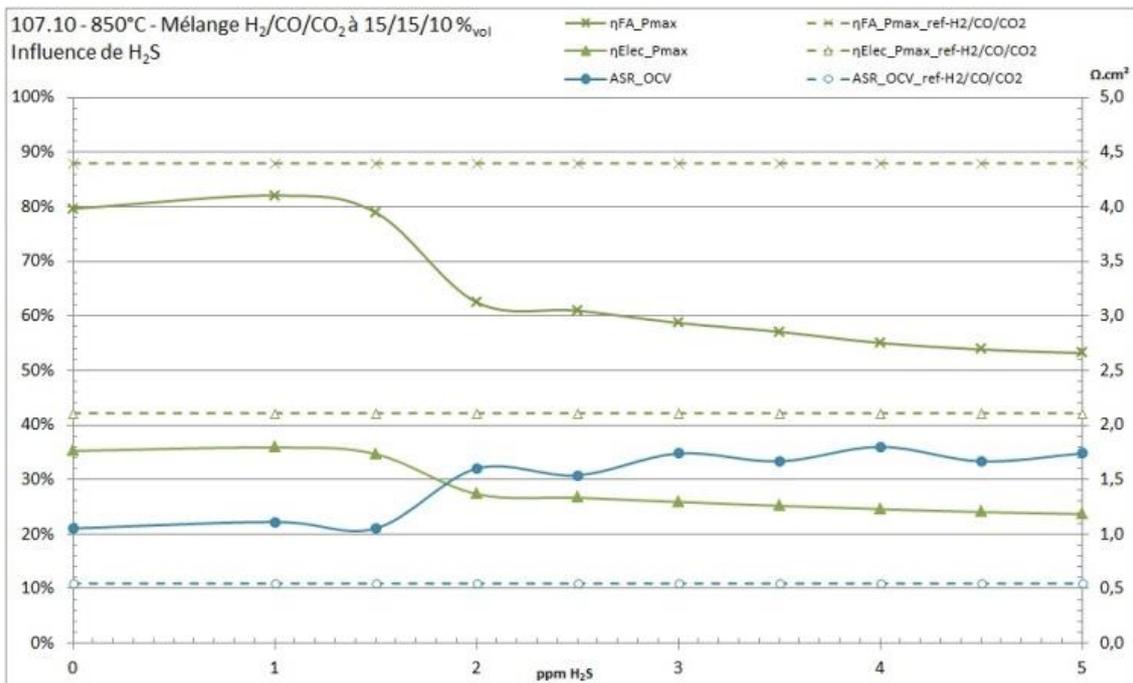
Ces résultats sont confortés par les mesures d'impédance présentées dans le tableau 3-16, qui montrent une augmentation significative de toutes les résistances associées aux électrodes, aussi bien à l'OCV que sous courant. La part des électrodes dans la résistance totale de la cellule atteint près de 90% à l'OCV et 70% sous courant. Les phénomènes de diffusion et d'adsorption sont donc clairement impactés par l'introduction des quelques ppmv d'H₂S au mélange H₂/CO/CO₂/N₂. L'électrolyte quant à lui ne semble pas avoir été dégradé.

L'interaction de l'H₂S avec les autres constituants du syngas semble négligeable mais est difficilement interprétable à ce stade, la cellule ayant subi probablement des dommages irréversibles. Ces essais confirment donc le caractère très nocif de l'H₂S pour les cellules SOFC dont l'anode est réalisée avec du Nickel. Des essais complémentaires portant sur une exposition dans la durée sont présentés dans la partie 3.3.7.

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A)



B)

Figure 3-23 : A) Evolution de la puissance maximale et de l'OCV pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%_{vol} H₂O) 15%_{vol} H₂ / 15%_{vol} CO / 10%_{vol} CO₂ / 60%_{vol} N₂ côté anode et différentes teneurs en H₂S allant de 0 à 5 ppmv ; B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR pour la cellule 107.10 en fonction de la teneur en H₂S

Tableau 3-16 : Comparaison des mesures d'impédances à l'OCV à 0,8 V pour la cellule 107.10 fonctionnant à 850°C sous air côté cathode et sous H₂/CO/CO₂/N₂ à 15/15/10/60%_{vol} (3%_{vol} H₂O) et différents teneurs d'H₂S

à l'OCV					à 0,8 V			
H ₂ S	ASR _{Nyquist}	R _{1S}	R _{ElectrodesS}		ASR _{Nyquist}	R _{1S}	R _{ElectrodesS}	
ppm _{vol}	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	Part	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	Part
0 ^a	1,05	0,20	0,85	81%	0,47	0,20	0,27	57%
1	1,10	0,20	0,90	82%	0,48	0,20	0,28	58%
2	1,63	0,20	1,43	88%	0,68	0,20	0,48	70%
3	1,70	0,20	1,70	88%	0,71	0,20	0,51	72%
4	1,73	0,20	1,53	88%	0,75	0,20	0,55	73%
5	1,75	0,20	1,55	88%	0,77	0,20	0,55	71%

a : Mesure référence réalisée suite à la campagne H₂/N₂/H₂S

3.3.6 Influence de l'HCl

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, l'HCl peut être présent dans le gaz de synthèse à des teneurs allant de quelques ppmv à une centaine, en fonction de la nature de la biomasse. Il est proposé ici d'étudier son influence sur le fonctionnement de la cellule SOFC pour des concentrations allant de 5 à 200 ppmv. Les mesures ont été réalisées sur une cellule 119, appartenant à une série différente, qui présente des valeurs de références sous 40%_{vol} d'H₂ plus faibles que celles de la série 107.

3.3.6.1 Mélange H₂/N₂/HCl

Les mesures présentées ci-après sont réalisées suite à une exposition de 20h sous H₂ 40%_{vol} à 750°C. Les courbes de polarisations, présentées sur la figure 3-24 pour la cellule 119 fonctionnant à 750°C, ne montrent aucune influence négative de la présence d'HCl dans le gaz pour des concentrations allant de 0 à 200 ppmv. Au contraire, on observe une amélioration progressive de la puissance délivrée. A 200 ppmv d'HCl, celle-ci est de 343 mW.cm⁻² contre 318 mW.cm⁻² à l'origine. Cette augmentation de puissance n'est pas liée à la présence d'HCl, car les mesures références sous 40%_{vol} d'H₂ réalisées à la suite de ces essais ont donné les mêmes valeurs. En revanche, on constate que l'HCl n'influence pas directement le fonctionnement de la cellule.

Le rendement faradique atteint 74% et le rendement électrique n'est que de 21%. Il s'agit là de valeurs faibles liées essentiellement à la qualité de la mise en forme de la cellule et, notamment, de la cathode qui offre ici des performances moins bonnes que les cellules 2R-Cell™ complètes.

Les mesures d'impédance données dans le tableau 3-17 confirment la diminution de la résistance totale de la cellule. On constate que celle-ci est principalement liée à une amélioration des électrodes et assez peu à l'électrolyte.

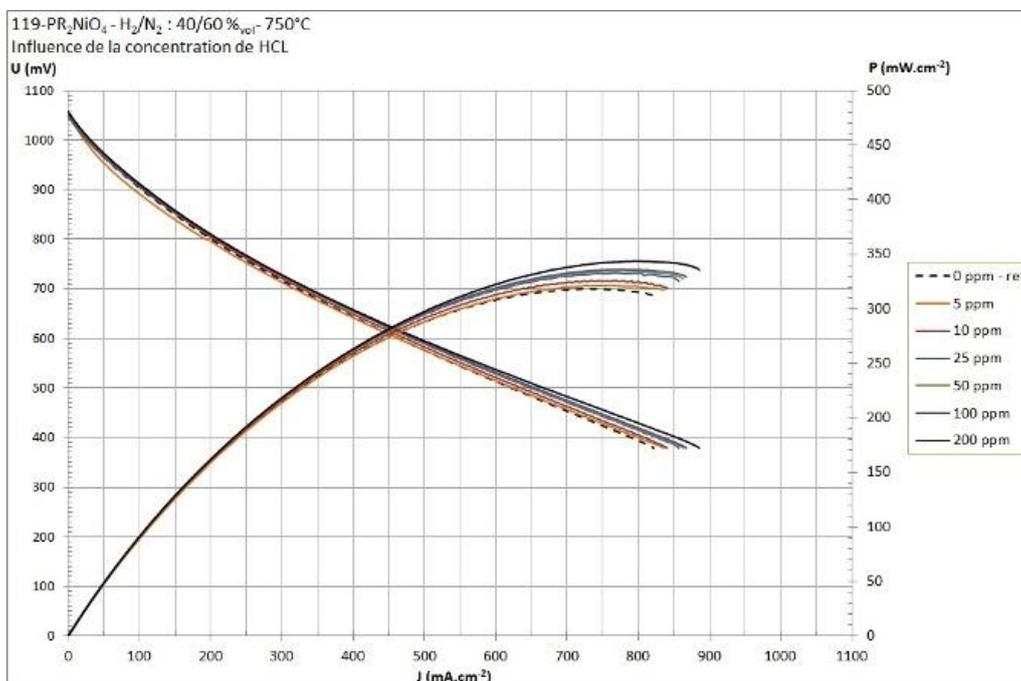


Figure 3-24 : Courbes représentatives des variations du potentiel U et de la puissance P en fonction de la densité de courant J pour la cellule 119 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ à 40/60%_{vol} (3%_{vol} H₂O) et différentes teneurs d'HCl

Tableau 3-17 : Comparaison des mesures d'impédances à l'OCV et à 0,8 V pour la cellule 119 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ à 40/60%_{vol} (3%_{vol} H₂O) et différentes teneurs d'HCl

HCl ppm _{vol}	à l'OCV				à 0,8 V			
	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part	ASR _{Nyquist} (Ω.cm ²)	R _{1S} (Ω.cm ²)	R _{ElectrodesS} (Ω.cm ²)	Part
0	3,50	0,55	2,95	84%	1,26	0,55	0,71	56%
5	3,45	0,54	2,91	84%	1,24	0,54	0,70	56%
10	3,20	0,53	2,67	83%	1,22	0,53	0,69	56%
25	3,06	0,52	2,54	83%	1,21	0,52	0,69	57%
50	2,94	0,51	2,43	83%	1,20	0,51	0,69	57%
100	2,87	0,51	2,36	82%	1,19	0,51	0,68	57%
200	2,80	0,45	2,35	84%	1,19	0,45	0,74	62%

3.3.6.2 Syngas + HCl

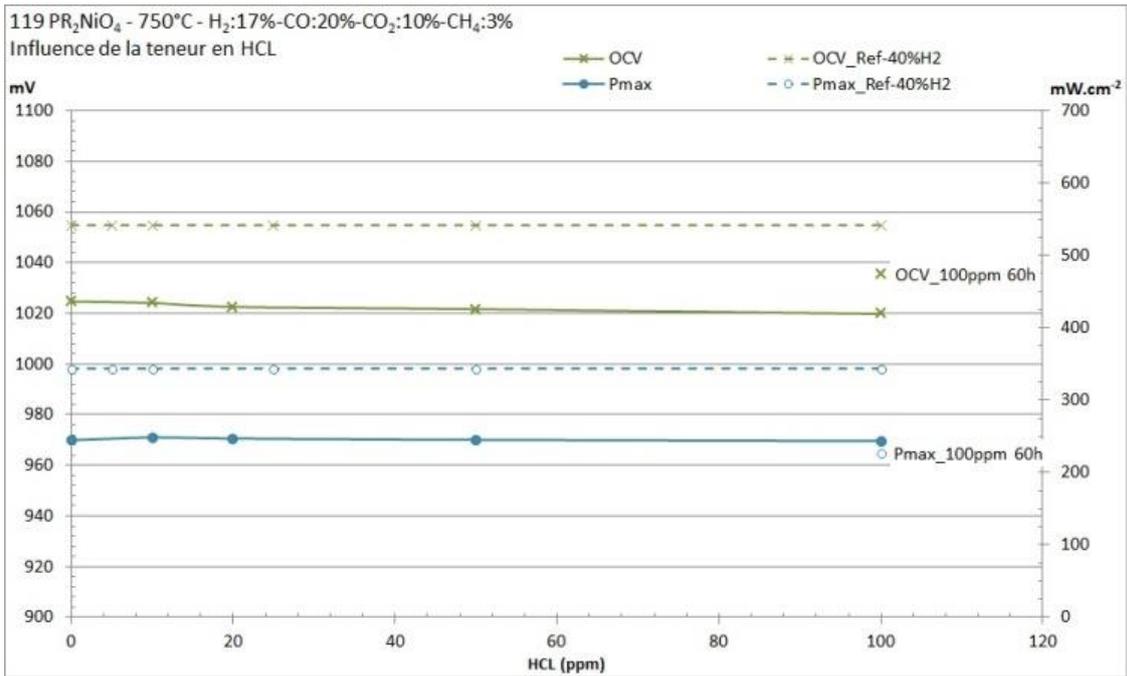
L'influence de l'HCl a également été étudiée dans un mélange représentatif du syngas contenant 17%_{vol} d'H₂, 20%_{vol} de CO, 10%_{vol} de CO₂, 3%_{vol} de CH₄ et 50%_{vol} de N₂ à 750°C également. La figure 3-25 montre une stabilité de la puissance maximale délivrée par la cellule confirmant que l'HCl n'a pas d'impact sur le fonctionnement électrochimique. On obtient également, comme pour les résultats précédents, des valeurs de puissance plus faibles (245 mW.cm⁻²) comparées au fonctionnement sous 40%_{vol} d'H₂ (343 mW.cm⁻²).

Le rendement faradique est par ailleurs très faible, inférieur à 40%, et impacte logiquement le rendement électrique calculé à 12%. L'important ici est de noter que ces indicateurs ne sont pas influencés par la présence d'HCl. L'ASR diminue au départ puis se stabilise autour de 2,5 Ω.cm², sachant que les mesures d'impédance donnent une résistance d'électrolyte (R1S) de 0,45 Ω.cm². Les performances obtenues sont donc bien limitées par les électrodes et probablement la cathode.

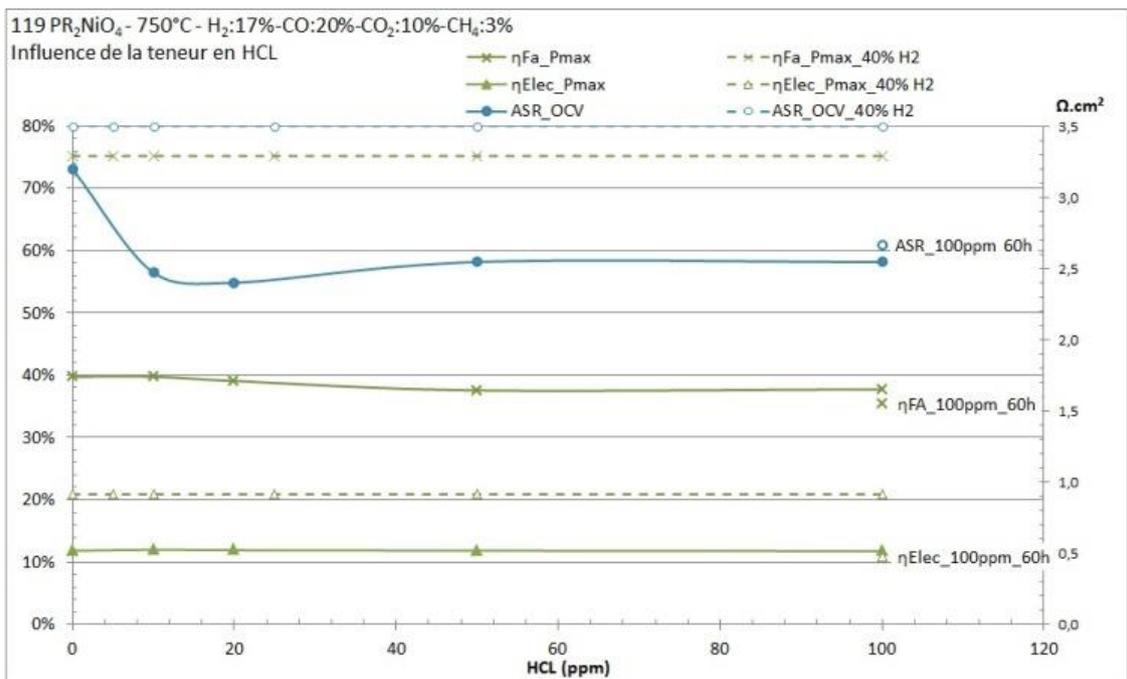
Suite à cette campagne il a été décidé de réaliser une chronoampérométrie à 0,8V durant un week-end, avec les mêmes conditions opératoires de fonctionnement et une teneur en HCl de 100 ppmv. Malheureusement les données de suivi ont été perdues pour une raison logiciel. Les valeurs mesurées le lundi matin, soit au terme de 60h d'essai, sont indiquées sur la figure 3-25-A et la figure 3-25-B. Alors que l'OCV a sensiblement augmenté, on constate que la puissance délivrée par la cellule a légèrement diminué (-7%) passant de 245 mW.cm⁻² à 227 mW.cm⁻². Les rendements faradique et électrique ont également un peu chuté alors que l'ASR a augmenté. La résistance de l'électrolyte est restée inchangée.

Même si les résultats obtenus ne sont pas représentatifs d'une cellule performante, on constate qu'un fonctionnement dans la durée est possible, avec un mélange représentatif du gaz de synthèse issu de la biomasse pouvant contenir jusqu'à 100 ppmv d'HCl à une température de 750°C. Contrairement au soufre, le chlore ne semble pas dégrader l'anode. Aussi le nickel est connu pour être un métal résistant à la corrosion par l'acide chlorhydrique [91].

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A)



B)

Figure 3-25 : A) Evolution de la puissance maximale et de l'OCV pour la cellule 119 fonctionnant à 750°C sous air côté cathode et sous un mélange humidifié (3%_{vol} H₂O) 17%_{vol} H₂ / 20%_{vol} CO / 10%_{vol} CO₂ / 3%_{vol} CH₄ / 50%_{vol} N₂ côté anode et différentes teneurs en HCl allant de 0 à 100 ppmv ; B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR pour la cellule 119 en fonction de la teneur en HCl

3.3.7 Etudes de vieillissement des cellules

3.3.7.1 Vieillessement de la cellule 107.10 au cours d'essais menés avec des compositions variables de combustibles

Afin de dé-corréler les effets de vieillissement de ceux liés aux divers constituants injectés, des courbes de référence à 850°C, sous air côté cathode et sous mélange H₂/N₂ 40%/60%_{vol} humide (3%) côté anode, ont été tracées régulièrement au cours de la campagne d'essais menée sur la cellule 107.10 avec des combustibles de compositions variées. Les résultats sont illustrés par la figure ci-dessous :

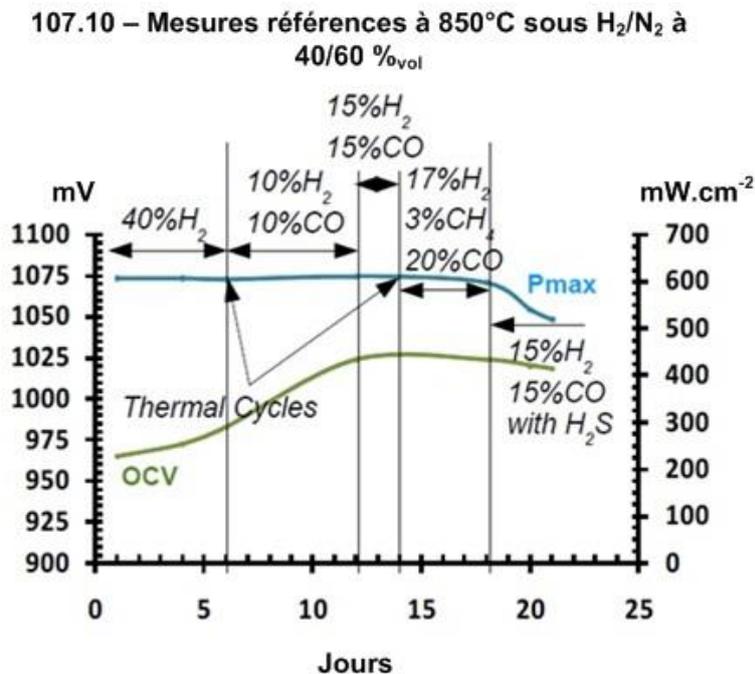


Figure 3-26 : Mesures références à 850°C de la cellule 107.10 alimentée côté anode par H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} au cours de l'étude

Au début de la série de mesures, la cellule est testée sous N₂/H₂ 60%/40%, à 850°C, ce qui donne les valeurs de référence de 600 mW.cm⁻² pour la puissance maximale et 1,07 V pour l'OCV.

La cellule est ensuite testée, pendant 6 jours et à différentes températures (allant jusqu'à l'ambiante), avec différentes proportions de N₂ et de H₂. Une mesure de référence est ensuite refaite sous N₂/H₂ 60%/40% humide, à 850°C, et conduit aux mêmes valeurs qu'au début de la série de mesures.

Pendant les 8 jours suivants, la cellule est testée à différentes températures et sous mélanges humides de N₂, CO, CO₂ et H₂ dans des proportions variées.

Le 12^{ème} jour et le 14^{ème} jour des mesures de référence sous N₂/H₂ 60%/40% humide, effectuées à 850°C, conduisent à des valeurs de puissance et d'OCV identiques à celles effectuées le premier jour. Ces résultats démontrent que les gaz CO et CO₂ n'ont pas conduit à une dégradation détectable de la cellule.

Pendant les 4 jours suivants, des essais sont réalisés à différentes températures et en ajoutant du CH₄ au mélange. La mesure de référence faite au 18^{ème} jour sous N₂/H₂ 60%/40% humide, à 850°C, montre que l'introduction du méthane, à une teneur de 3%_{vol} n'entraîne aucun vieillissement visible de la cellule.

En revanche, à partir du 18^{ème} jour, les tests effectués avec l'H₂S s'accompagnent d'une nette diminution des performances de la cellule. Des expériences complémentaires de vieillissement ont donc été réalisées avec la cellule 107.11 et sont présentées ci-après.

3.3.7.2 Cellule 107.11 sous 1 et 2 ppmv d'H₂S

Pour compléter la série de tests réalisée sur la cellule 107.10 et mieux comprendre l'influence de l'H₂S sur les performances électrochimiques, une campagne de vieillissement a été réalisée sur la cellule 107.11.

La cellule 107.11 est alimentée sous air côté cathode et sous un mélange H₂/N₂ à 40/40%_{vol} humidifié (3%_{vol}) coté anode à une température constante de 750°C.

Elle a ensuite été soumise aux tests suivants :

- a. Injection de 1 ppmv d'H₂S côté anode pendant 72h.
- b. Régénération de la cellule pendant 170h.
- c. Injection de 2 ppmv d'H₂S côté anode pendant 77h.
- d. Régénération de la cellule pendant 230h.

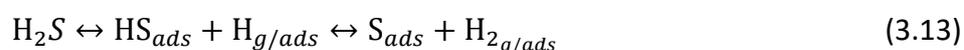
Les étapes de régénération consistent simplement à alimenter la cellule sous air côté cathode et sous un mélange H₂/N₂ à 40/40%_{vol} humidifié (3%_{vol}) coté anode puis la laisser retrouver progressivement ses performances.

3.3.7.2.a Injection de 1 ppmv d'H₂S côté anode pendant 72h

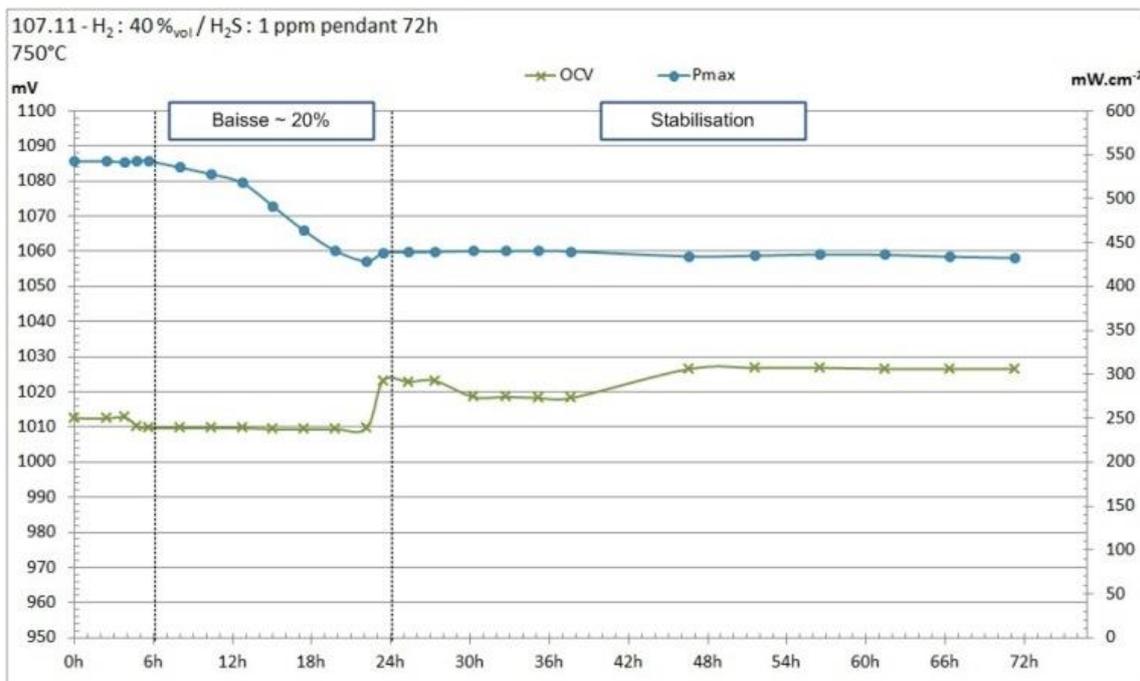
La cellule est soumise ici à ce que l'on pourrait appeler un « pseudo-vieillessement ». En effet, entre deux tracés de courbe polarisation, elle est laissée à l'OCV et l'anode est simplement exposée au 1 ppmv d'H₂S sans production de courant. Comme le montre la figure 3-27-A, l'influence de l'H₂S n'est pas directement visible. Ce n'est qu'à partir de 6h que les performances de la cellule commencent à chuter. On observe ainsi une baisse de la puissance maximale progressive d'environ 20%, qui passe de 542 mW.cm⁻² pour se stabiliser au bout de 24h aux alentours de 437 mW.cm⁻². L'OCV a augmenté de 1012 mV à 1026 mV sur la période des 72h. La figure 3-27-B montre une baisse du rendement faradique calculé à la puissance maximale qui passe de 86 à 78%. Le rendement électrique suit logiquement cette évolution et passe de 41 à 33%.

L'ASR, mesurée à l'OCV sur les courbes U/I, augmente brusquement au bout de 6h également. Sa valeur passe de 0,73 Ω.cm² à 1,51 Ω.cm². Les mesures d'impédance donnent une valeur de résistance de l'électrolyte (R1S) égale à 0,30 Ω.cm² et constante sur la période des 72h. Cela suppose que l'augmentation de l'ASR et la diminution des performances de la cellule sont bien liées à une modification des phénomènes aux électrodes.

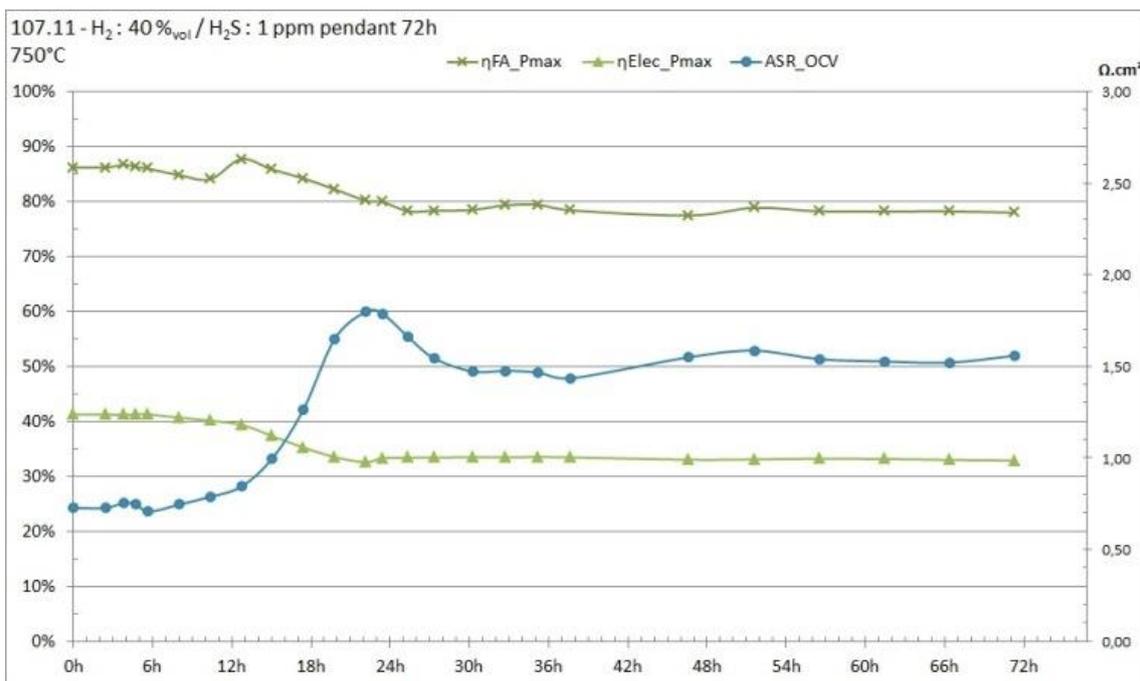
Cet essai confirme que pour cette faible teneur en H₂S les effets ne sont pas immédiatement visibles. Aussi, au bout de 24h, on observe une stabilisation du fonctionnement. Il semble donc qu'un équilibre s'opère entre, à la fois les phénomènes d'adsorption/sulfuration à l'anode (3.13) et (3.14) et les réactions de désulfuration (3.15) et (3.16). Il est aussi possible, comme on le verra dans les résultats expérimentaux du chapitre 4, qu'une partie du soufre s'évapore dans ces conditions de température.



Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A



B

Figure 3-27 : A) Evolution de la puissance maximale et l'OCV au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} et 3%_{vol} H₂O contenant 1 ppmv d'H₂S. B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} et 3%_{vol} H₂O contenant 1 ppmv d'H₂S.

3.3.7.2.b Régénération de la cellule pendant 170h

La cellule est ensuite régénérée en supprimant l'H₂S du mélange N₂/H₂. L'évolution des performances est présentée sur la figure 3-28.

La première phase est effectuée sous un fonctionnement de « pseudo-vieillessement » d'une durée de 24h. La cellule a été refroidie à température ambiante (1^{er} cycle thermique mentionné sur la figure 3-28-A) et laissée au repos pendant trois semaines avant d'être, à nouveau, remise en « pseudo-vieillessement » sous le mélange H₂/N₂. Enfin, il a été décidé au bout de 98h, d'imposer à la cellule un véritable vieillissement, en lui fixant un potentiel à 0,65V entre chaque tracé de courbe de polarisation. Au cours de cette phase, la cellule a également subi un cycle thermique à température ambiante.

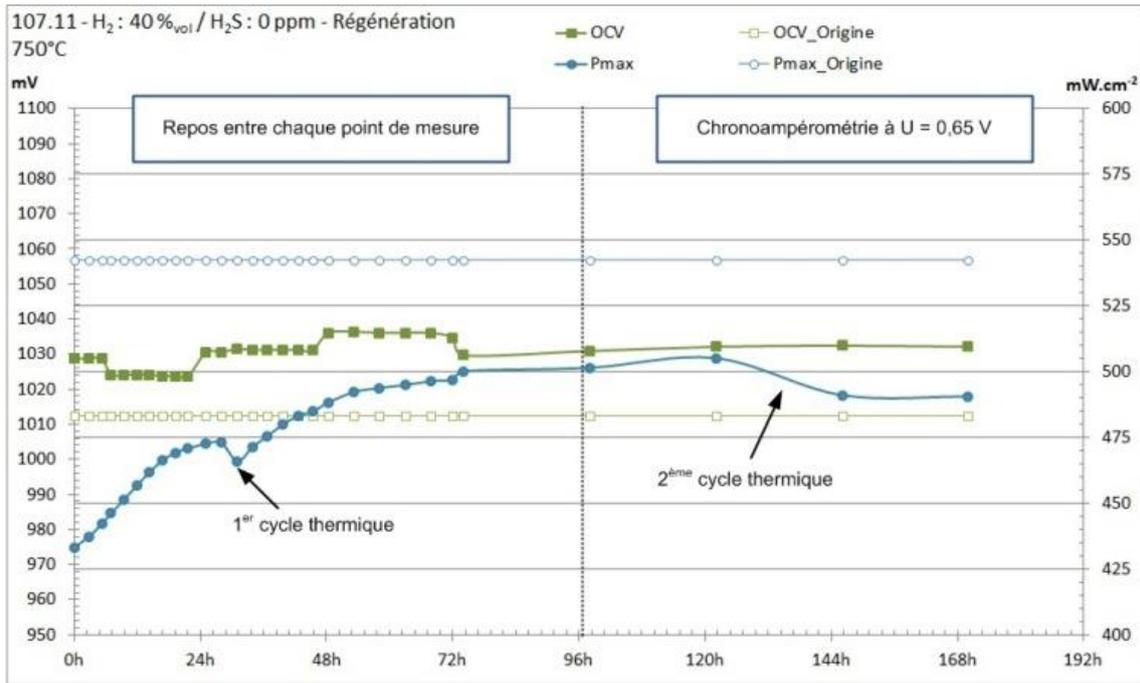
Comme le montre la figure 3-28-A, la cellule commence à retrouver ses performances dès les premières heures de régénération. Cependant, elle met plus de temps à atteindre une puissance stable (environ 72h) comparé à la période de 24h observée lors des essais vieillissement sous H₂S. Il apparaît donc que les phénomènes responsables de la dégradation de la cellule sont plus rapides que ceux permettant sa régénération.

La cellule fonctionne ainsi à 90% de ses performances initiales puisque la puissance maximale en fin de régénération est de 490 mW.cm⁻² au lieu des 542 mW.cm⁻² de départ.

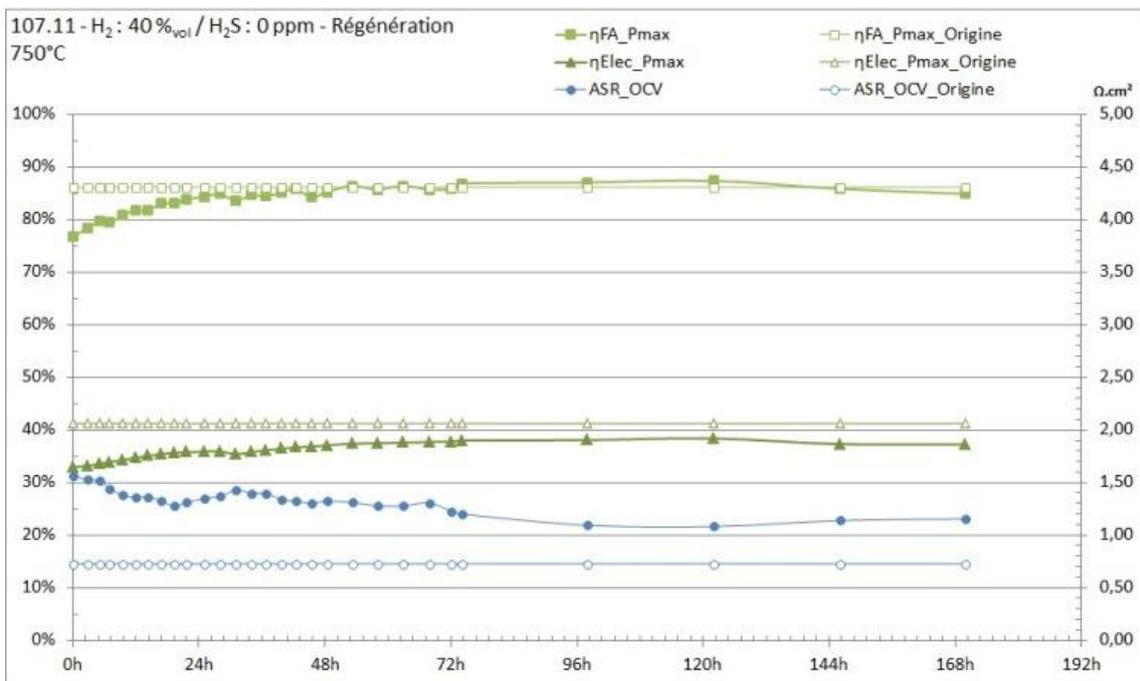
L'OCV reste globalement stable autour de 1030 mV au cours de la régénération.

La figure 3-28-B montre une récupération totale du rendement faradique calculé à la puissance maximale qui passe donc de 78 à 86%, alors que le rendement électrique ne remonte qu'à 37% au lieu des 41% au début des tests. Cela indique que les phénomènes de dégradation impactent principalement la tension de la cellule, conformément à ce qui a déjà été observé dans la littérature [49]. Cette baisse de potentiel est corrélée à l'augmentation de la résistance de la cellule. En effet l'ASR a certes diminué mais pas suffisamment pour atteindre sa valeur d'origine. A la fin de la régénération elle se stabilise autour de 1,12 Ω.cm² alors que la résistance de l'électrolyte (R1S) est restée inchangée (0,30 Ω.cm²).

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC



A



B

Figure 3-28 : A) Evolution de la puissance maximale et l'OCV au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} et 3%_{vol} H₂O soumise préalablement à 1 ppmv d'H₂S pendant 72h. B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} et 3%_{vol} H₂O

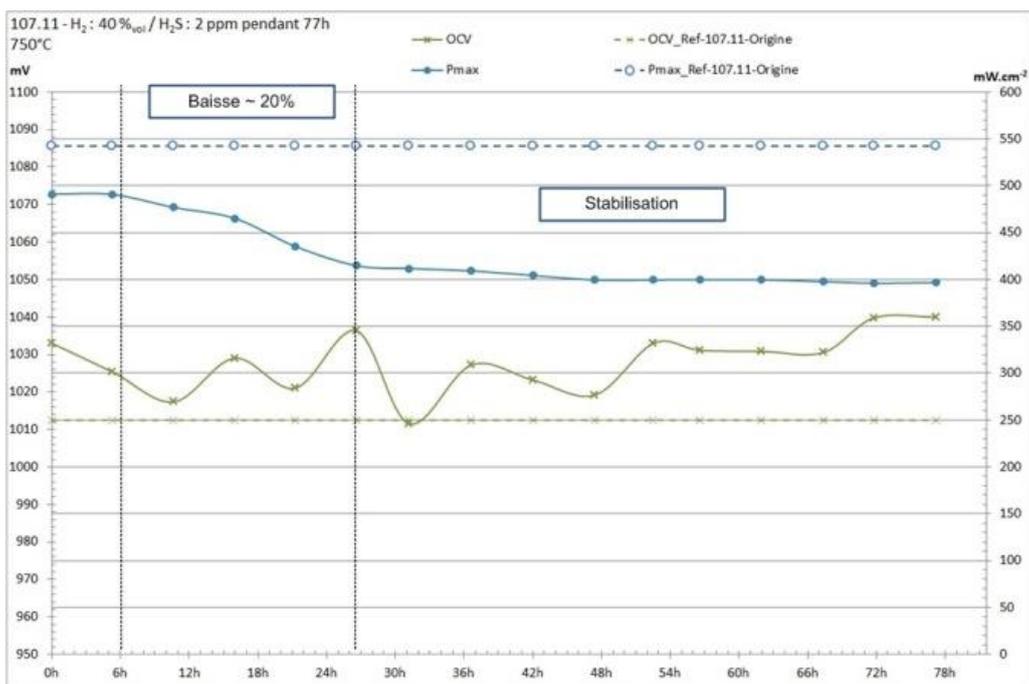
3.3.7.2.c Injection de 2 ppmv d'H₂S côté anode pendant 77h

La cellule est soumise cette fois-ci à un véritable vieillissement avec un potentiel fixé à 0,65 V entre deux mesures de courbe de polarisation. Le courant délivré à ce potentiel est suivi au cours du temps.

Comme le montre la figure 3-29-A, l'influence de l'H₂S n'est à nouveau visible qu'à partir de 6h où les performances de la cellule commencent à chuter. On observe ainsi une baisse de la puissance maximale progressive d'environ 20% également, qui passe de 490 mW.cm⁻² à 396 mW.cm⁻². Cette baisse représente 27% par rapport à la puissance délivrée par la cellule neuve. L'OCV varie étrangement entre 1015 mV et 1040 mV sur la période des 77h.

La figure 3-29-B montre une baisse du rendement faradique qui passe de 84 à 72% et reste dans l'ordre de grandeur du test précédent avec 1 ppmv d'H₂S. Le rendement électrique diminue également de 37% à 30%. Initialement la cellule neuve avait un rendement de 41%. L'ASR, mesurée à l'OCV sur les courbes U/I, augmente progressivement. Sa valeur passe de 1,13 Ω.cm² et se stabilise autour de 1,50 Ω.cm². Les mesures d'impédance montrent que la résistance de l'électrolyte est toujours inchangée à l'issue du test.

Ces résultats reproduisent les tendances observées lors de l'essai sous 1 ppmv d'H₂S. La dégradation est légèrement plus importante sans doute en raison de la réalisation du test précédent.



A

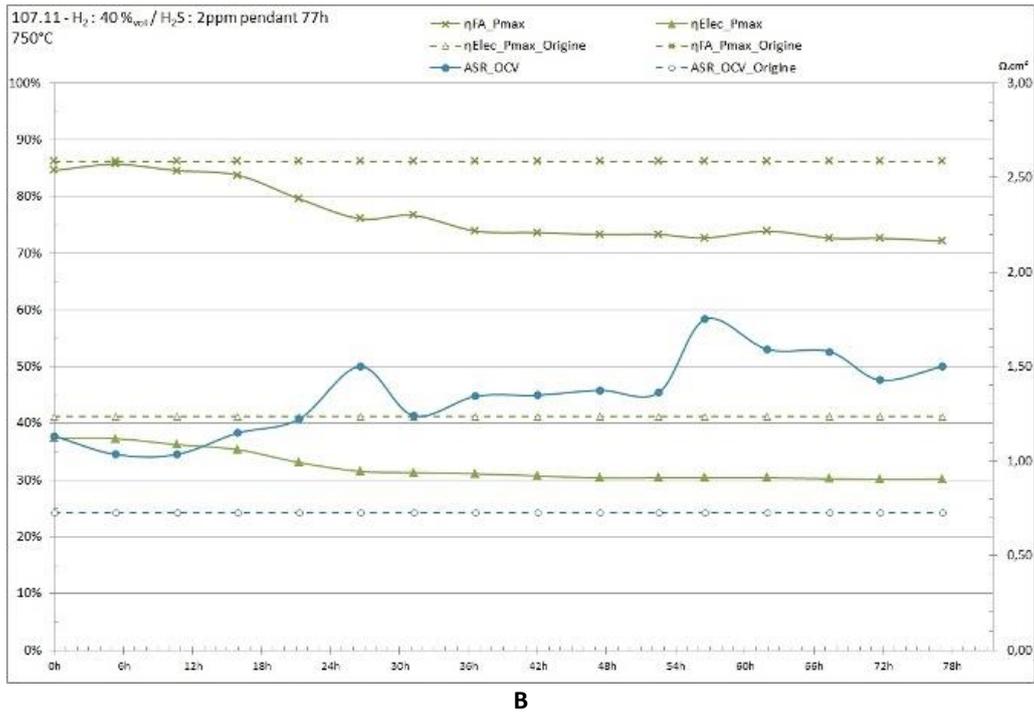


Figure 3-29 : A) Evolution de la puissance maximale et l'OCV au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} et 3%_{vol} H₂O contenant 2 ppmv d'H₂S. B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H₂/N₂ fixé à 40/60%_{vol} et 3%_{vol} H₂O contenant 2 ppmv d'H₂S.

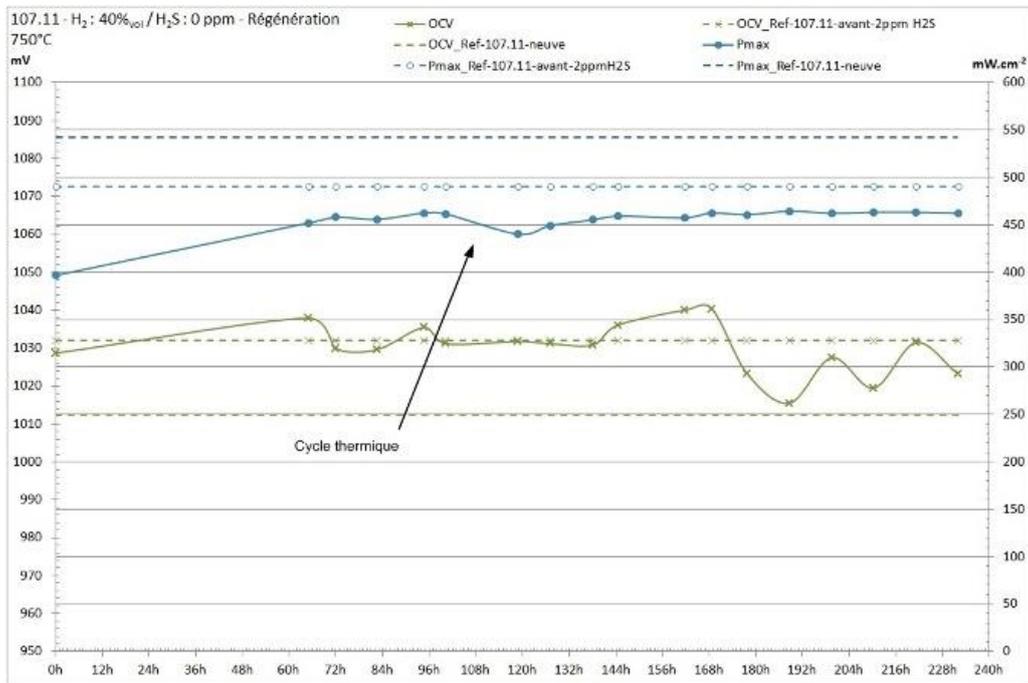
3.3.7.2.d Régénération de la cellule pendant 230h

La cellule est à nouveau régénérée en supprimant l'H₂S du mélange N₂/H₂. Cette régénération s'est faite en imposant un potentiel à 0,65V entre deux tracés de courbe de polarisation. Elle a été interrompue par un cycle thermique à 100h.

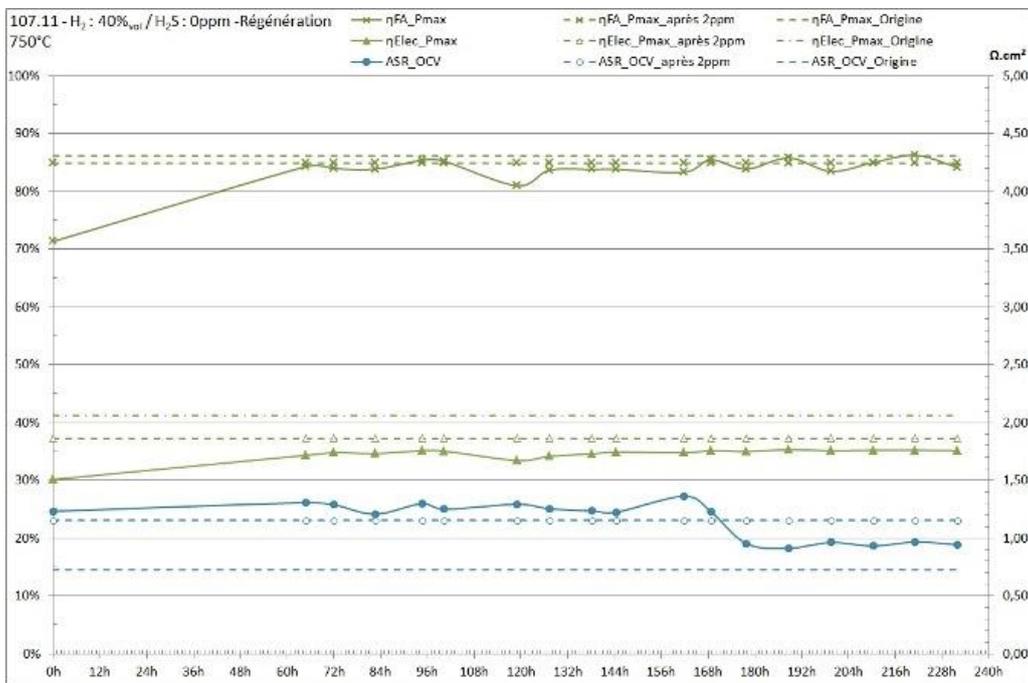
Selon la figure 3-30-A, la cellule fonctionne à 92% de ses performances initiales, puisque la puissance maximale en fin de régénération est de 462 mW.cm⁻² au lieu des 490 mW.cm⁻² de départ. L'OCV varie à nouveau entre 1020 et 1030 mV en fin de régénération. La figure 3-30-B montre une récupération totale du rendement faradique qui passe de 72 à 84%. Le rendement électrique remonte à 35% au lieu des 41% obtenus avec la cellule neuve. On retrouve ici une forte similitude avec la première régénération réalisée après l'injection de 1 ppmv d'H₂S. L'ASR, mesurée à l'OCV sur les courbes U/I, diminue seulement au bout de 168h. A la fin de la régénération elle se stabilise autour de 0,96 Ω.cm², soit finalement plus proche de la valeur d'origine (0,73 Ω.cm²) que ce qui avait été obtenu au

Chapitre 3 Etude expérimentale de cellules SOFC

cours de la première régénération. La résistance de l'électrolyte (R_{1S}) reste inchangée ($0,30 \Omega \cdot \text{cm}^2$).



A



B

Figure 3-30 : A) Evolution de la puissance maximale et l'OCV au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H_2/N_2 fixé à 40/60%vol et 3%vol H_2O soumise préalablement à 2 ppmv d' H_2S pendant 77h. B) Evolution du rendement faradique, du rendement électrique et de l'ASR au cours du temps pour la cellule 107.11 alimentée à 750°C sous air côté cathode et sous H_2/N_2 fixé à 40/60%vol et 3%vol H_2O

3.3.7.2.e *Conclusion*

L'observation majeure de ces essais est que l'H₂S met un certain temps pour impacter les performances de la cellule. Cela peut s'expliquer probablement par les faibles concentrations injectées. Le vieillissement est aussi plus rapide que la régénération, montrant que les phénomènes responsables de la dégradation se réalisent plus facilement que ceux permettant la désulfuration. En effet, cette dernière nécessite des ions O²⁻ et donc elle est en concurrence avec l'oxydation de l'hydrogène.

Le phénomène de palier observé sur les performances de la cellule est intéressant, dans le sens où un fonctionnement en mode dégradé est possible. Cela mériterait une étude plus approfondie sur la durée d'exposition ainsi que sur les taux d'H₂S injectés. Aussi, des phénomènes irréversibles se produisent laissant imaginer une éventuelle modification structurelle des matériaux. Une étude au microscope permettrait de clarifier ces phénomènes. Pour un fonctionnement performant et fiable dans la durée de ce type de cellule, l'H₂S doit donc être impérativement retiré du gaz de synthèse.

3.4 Conclusion

Cette étude expérimentale a démontré la possibilité d'alimenter les cellules SOFC 2R-Cell™ avec des gaz similaires à ceux issus de la gazéification de la biomasse.

La réaction électrochimique d'oxydation du CO se réalise mais avec une cinétique a priori plus lente que celle d'oxydation de l'H₂. Elle est aussi en concurrence avec la réaction de « Water Gas Shift » qui, en fonction des conditions de températures et de concentrations, peut améliorer ou diminuer les performances de la cellule. Ainsi, pour une température inférieure à 800°C, les performances de la cellule obtenues avec un mélange CO/H₂/N₂ à 20/20/60%_{vol} ont été meilleures qu'avec le mélange H₂/N₂ à 40/60%_{vol}, sans doute grâce à la formation d'H₂ supplémentaire liée à la réaction du CO avec l'H₂O. D'après les données thermodynamiques, la température de fonctionnement idéale doit être comprise entre 730°C et 800°C afin, d'une part, d'éviter la formation de carbone (T > 730°C) et, d'autre part de placer l'équilibre de shift en faveur de la production d'H₂ (T < 800°C).

La présence de CO₂ dans le gaz synthèse déplace l'équilibre de la « Water Gas Shift » mais influe aussi sur le potentiel électrochimique du couple CO₂/CO. Un fonctionnement sous H₂/CO/CO₂ se rapproche donc, en termes d'énergie électrique produite, de celui sous H₂. Il a ainsi été obtenu avec un mélange représentatif d'un gaz de synthèse contenant 15%_{vol} d'H₂, 15%_{vol} de CO et 10%_{vol} de CO₂, une puissance délivrée de 400 mW.cm⁻² pour un rendement faradique compris entre 84 et 87% et un rendement électrique d'environ 40% à des températures allant de 750 et 850°C. Une amélioration de l'effet catalytique du matériau d'anode sur la réaction d'oxydation du CO et des transferts de masses serait donc une piste de recherches pertinentes pour ce type d'application.

Le CH₄, malgré sa faible teneur dans le gaz issu de la gazéification de la biomasse généralement inférieure à 5%_{vol}, représente une part conséquente du potentiel énergétique. En effet, un gaz contenant 17%_{vol} d'H₂ et 20%_{vol} de CO, 3%_{vol} de CH₄ permettrait de produire 25% du courant électrique théorique total. Il est donc important de favoriser la réaction de « Steam Reforming ». Elle peut se faire à l'intérieur du réacteur de gazéification ce qui augmente la teneur en H₂ et CO du gaz. La réaction peut aussi être réalisée dans un reformeur externe ou directement au niveau de l'anode (reformage interne).

Concernant les deux contaminants testés, il a été déterminé que l'introduction de l'HCl, jusqu'à des teneurs inférieures ou égales à 100 ppmv, ne conduisait à aucune modification notable des performances des cellules, et ceci de 600 à 850°C. L'acide chlorhydrique ne représente donc pas un verrou technique pour l'association de la gazéification et des piles SOFC.

La situation est différente pour l'H₂S, pour lequel un comportement beaucoup plus complexe et néfaste a été mis en évidence. Les premiers tests de courte durée, sous 40%_{vol} d'H₂ avec 1 à 5 ppmv d'H₂S à 850°C, ont montré que ce dernier n'avait pas d'impact direct sur les réactions électrochimiques. Cependant, en prolongeant l'exposition il est apparu une détérioration progressive des performances qui a été étudiée. Les premiers signes de dégradation sont ainsi visibles au bout de 6 h pour 1 et 2 ppmv d'H₂S. La baisse des performances a été évaluée à 20% et s'est stabilisée au bout de 24h. Il semble donc qu'un équilibre, entre les réactions de sulfuration du nickel entraînant une diminution de la surface active de l'anode et les réactions de désulfuration liées à la circulation des ions O²⁻, se soit établi. Aussi, les étapes de régénération ont montré qu'il s'agissait de dégradations en partie réversibles et que l'anode avait probablement subi des modifications structurelles. L'élimination de l'H₂S du gaz de synthèse est donc un point clef pour la réussite du projet. Ainsi, une méthode de traitement sur gaz chaud a été proposée et fait l'objet du chapitre 4.

Les mesures d'impédance réalisées au cours de cette étude ont montré qu'à l'OCV, les phénomènes aux électrodes sont les principaux responsables de la résistance de la cellule. En effet avec un mélange représentatif du syngas H₂/CO/CO₂/CH₄/N₂ fixé à 17/20/10/3/60%_{vol}, les électrodes représentent près de 80% de la résistance totale de la cellule. Or à 0,8V, c'est-à-dire dans des conditions normales de fonctionnement, la résistance liée aux électrodes est en moyenne divisée par deux. Ainsi, sous courant, l'électrolyte est le principal responsable et représente en moyenne 60% de la résistance totale de la cellule. Ces résultats ont été obtenus à 750°C. Cependant, avec l'élévation de la température, les résistances liées aux électrodes et celle liée à l'électrolyte deviennent proches car la conductivité de ce dernier augmente. Ainsi à 850°C et sous courant, on obtient une répartition équitable de la résistance totale de la cellule entre les électrodes et l'électrolyte.

Il est clair que ces tests sont une première approche permettant d'ouvrir des pistes de réflexion et d'amélioration. D'un point de vue industriel, des essais de vieillissement sur la durée et en conditions réelles permettraient de compléter cette étude. Aussi dans l'optique d'une meilleure compréhension des phénomènes il serait intéressant d'associer une mesure précise des produits de combustion en sortie du banc de tests et des analyses au microscope de l'évolution structurelle de la cellule.

Cette étude a également apporté des résultats fondamentaux pour le projet ValorPAC, montrant notamment que des faibles variations de composition du gaz issu du réacteur de gazéification étaient acceptables. Par ailleurs, l'optimisation des performances de ces cellules SOFC passe, à la fois, par une augmentation de la conductivité de l'électrolyte et par une amélioration des transferts de masse dans le compartiment anodique principalement.

Chapitre 4

Traitement de l'H₂S à haute température par un coproduit de la production de l'alumine

Comme il a été vu dans les chapitres précédents, la teneur en H₂S du gaz de synthèse issu de la gazéification du bois peut atteindre 200 ppmv, alors que la pile SOFC ne peut pas accepter des teneurs supérieures au ppmv. Il est donc nécessaire de purifier le syngas et traiter l'H₂S de préférence à haute température.

Ce chapitre présente l'étude expérimentale menée sur la désulfuration du gaz de synthèse à haute température à l'aide d'un coproduit industriel : la Bauxaline[®], qui à notre connaissance, n'est pas utilisée pour ce type d'application.

Les objectifs sont de caractériser les performances de la Bauxaline[®] et de statuer sur la pertinence d'une telle application, à la fois en tant que solution de valorisation de ce résidu de l'industrie et, à la fois comme solution de traitement de l'H₂S à haute température. La première partie présente une étude bibliographique de la désulfuration par transfert-réaction sur oxydes métalliques ainsi que sur les origines et les propriétés de la Bauxaline[®].

La description du dispositif expérimental, des conditions opératoires et des méthodes d'exploitation des résultats fera l'objet de la seconde partie. Ces derniers seront présentés et discutés en troisième partie.

Avant de conclure, une quatrième partie sera consacrée au dimensionnement d'une colonne de traitement adaptée à l'unité pilote de gazéification du chapitre 2 et à une unité industrielle de 50 kWe.

4.1 Introduction bibliographique

Le principal composé soufré présent dans le gaz de synthèse est l'H₂S, le SO₂ étant plutôt présent dans les gaz issus de procédés en excès d'air, telle que la combustion du charbon par exemple. Il existe de nombreuses méthodes pour éliminer l'H₂S, développées pour la plupart, pour les procédés de combustion/gazéification du charbon associés à des turbines à vapeur ou des turbines à gaz. Certaines d'entre elles, notamment celles utilisant une phase liquide (solvants), nécessitent de refroidir le gaz à des températures inférieures à 100°C. Dans ce cas, il devra être réchauffé pour alimenter la pile SOFC fonctionnant à des températures supérieures à 700°C. Ces étapes de refroidissement/réchauffement impliquent des équipements supplémentaires, augmentent la complexité de l'installation et diminuent l'efficacité globale de la chaîne de valorisation. Il en résulterait des coûts de production de l'électricité plus élevés [92]. Ainsi, on se concentrera ici sur les méthodes de traitement fonctionnant à haute température, l'objectif étant de se rapprocher de celle de la pile SOFC. De plus, le maintien de hautes températures permet d'éviter la condensation problématique des goudrons. On distingue alors deux voies :

- la voie in-situ qui consiste à mélanger au combustible du carbonate de calcium ou de magnésium pour diminuer la concentration en H₂S en sortie du réacteur. Cependant cette méthode est plutôt adaptée à la gazéification du charbon (lit fluidisé) et ne permet pas de descendre en dessous de la centaine de ppmv d'H₂S [92].
- la voie ex-situ qui utilise un réacteur dédié contenant un matériau choisi et dont les conditions opératoires sont maîtrisées. Cette voie est privilégiée dans notre cas, pour atteindre des concentrations inférieures au ppmv imposées par la cellule SOFC.

La méthode la plus courante utilisée pour éliminer à haute température l'H₂S repose sur des mécanismes de transfert-réactions [32], [47], [48], [58], [92], [93].

Les parties qui suivent portent sur la description de ces mécanismes et du matériau choisi : La Bauxaline®. Une brève étude des conditions opératoires utilisées dans la littérature permettront de définir notre méthode expérimentale et comparer les résultats obtenus.

4.1.1 Principes de la désulfuration par transfert-réaction sur oxyde métallique

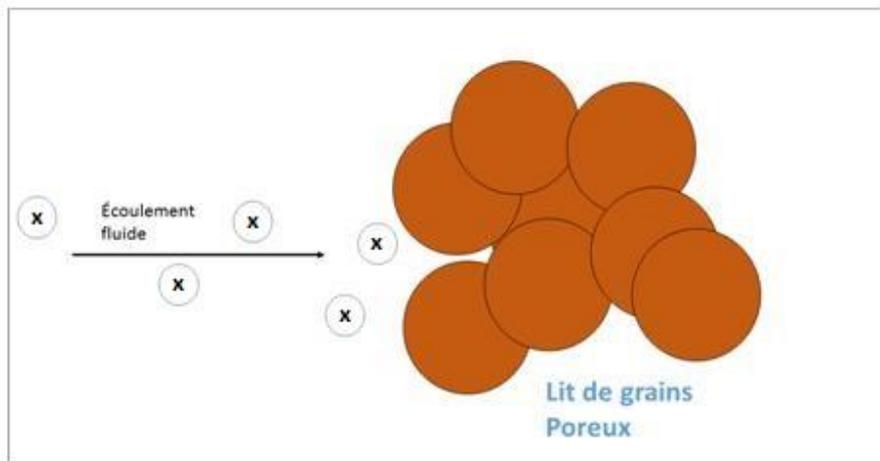
4.1.1.1 Mécanismes de transfert

La figure 4-1 illustre les phénomènes d'échanges massiques entre un fluide et un solide poreux. On distingue deux types de transferts [94] :

- le transfert de masse externe entre le fluide et la surface des grains via la couche limite,
- les transferts macroporeux de la surface externe des grains jusqu'à la porosité interne,

Ces transferts vont permettre de capter la molécule de sulfure d'hydrogène à l'intérieur des grains poreux. La présence d'un film de condensat sur la surface extérieure des grains peut avoir un rôle néfaste sur le transfert mécanique.

Cette opération est réalisée dans un réacteur distinct établi sous la forme d'un lit granulaire ou d'un filtre poreux rigide.



A

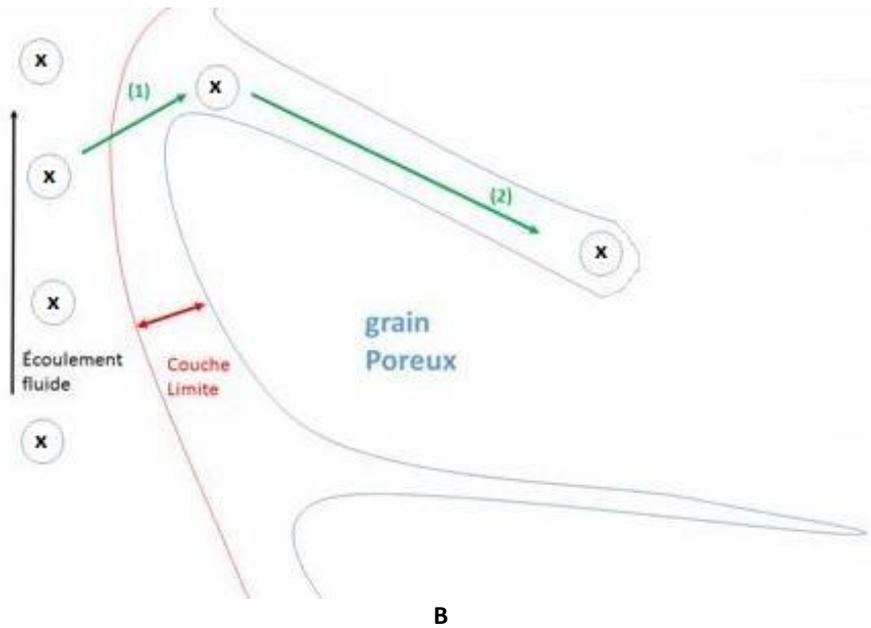


Figure 4-1 : Mécanismes de transferts, A) Transferts externes ; B) Transferts internes [94]

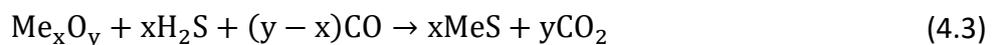
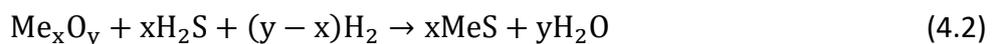
4.1.1.2 Les réactions

Une fois le sulfure d'hydrogène en contact avec la surface active du matériau, les mécanismes réactionnels entrent en jeu. La désulfuration peut alors se résumer aux réactions de l'H₂S avec les oxydes métalliques [39]. On distingue deux cas :

- sous atmosphère neutre

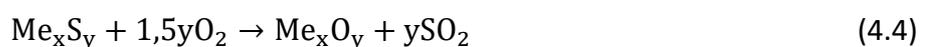


- sous atmosphère réductrice (présence d'H₂ et/ou CO) [48]:



Une fois saturé, le matériau peut être régénéré selon diverses réactions en fonction des composés présents [48]:

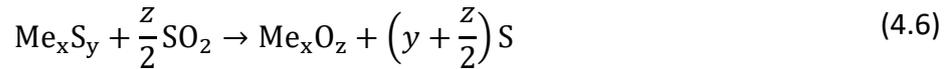
- régénération par oxydation



- régénération à la vapeur d'eau



- régénération au dioxyde de soufre



La plus simple à mettre en œuvre techniquement est, bien entendu, la réaction d'oxydation (4.4) nécessitant seulement une injection de l'air. Par ailleurs, comme l'indique X. Meng [48], les conditions opératoires doivent être maîtrisées pour éviter la formation de sulfates (4.7). Ces derniers dégradent en effet les capacités de désulfuration du matériau réactif selon :



4.1.1.3 Les matériaux réactifs

D'un point de vue physique, le matériau doit présenter une porosité élevée et une grande surface spécifique pour favoriser les mécanismes de transfert. La porosité est décrite par :

- le volume poreux qui représente l'ensemble des vides (pores) du matériau et s'exprime par le rapport entre le volume des pores sur le volume total,
- la surface spécifique, exprimée en $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, qui représente la surface réelle et totale du matériau, incluant la surface interne de chaque pore ouvert accessible au fluide.

De nombreux oxydes métalliques peuvent être employés pour la désulfuration du gaz de synthèse à haute température [48]. Chacun possède ses avantages et inconvénients. Beaucoup d'études portent sur le sujet [48], [92], [95]–[101]. Les calculs thermodynamiques réalisés par P.R. Westmoreland [99] ont permis de lister les oxydes pouvant réagir avec l'H₂S à haute température :

- le fer (Fe),
- le zinc (Zn),
- le manganèse (Mn),
- le molybdène (Mo),
- le cobalt (Co),
- le cuivre (Cu),
- le vanadium (V),
- le calcium (Ca),
- le strontium (Sr),
- le baryum (Ba),
- le tungstène (W).

Selon Bakker et al. [98] les qualités du réactif doivent permettre :

- une constante d'équilibre élevée et des cinétiques rapides pour les réactions de désulfuration,
- une forte sélectivité envers la capture du soufre pour éviter des réactions annexes,
- une résistance à la réduction par l'H₂ afin de préserver la valeur énergétique du gaz de synthèse,
- une tenue mécanique stable pour éviter les pertes de masse par abrasion,
- une bonne capacité de régénération.

La qualité du matériau est souvent traduite par sa capacité de traitement. C'est-à-dire la quantité massique de soufre qu'il est capable de piéger ramenée à sa masse. Elle s'exprime généralement en g_s/kg_{mat} . On parle aussi d'efficacité de traitement lorsque l'on ramène cette valeur à la capacité théorique. Cette dernière est calculée par la réaction de désulfuration à la stœchiométrie.

Ces différents oxydes peuvent être combinés entre eux de façon à bénéficier des propriétés et des qualités de chacun. Les multiples possibilités ont, par ailleurs, fait l'objet de la publication de X. Meng [48].

4.1.1.3.a *Les oxydes de zinc (ZnO)*

Les oxydes de zinc sont considérés comme l'un des meilleurs réactifs pour la désulfuration à haute température, au regard des données thermodynamiques. La température est cependant limitée à 600-650°C car au-delà le zinc se volatilise. Pour améliorer ses propriétés, il est souvent associé à du fer formant du zinc ferrite (ZnFe₂O₄, ZF) ou à du titane (ZT).

4.1.1.3.b *Les oxydes de cuivre (CuO)*

Les oxydes de cuivre sont aussi très employés. Ils peuvent réduire la concentration d'H₂S de milliers de ppmv à moins d'un ppmv. Cependant, CuO se réduit en cuivre métallique en présence d'H₂ et de CO ce qui diminue ses performances. Pour limiter ce phénomène il peut être combiné à du chrome ou à du cérium.

4.1.1.3.c *Les oxydes de manganèse*

Selon P.R. Westmoreland [99], les oxydes de manganèse (MnO) possède une réactivité plus importante que ZnO envers l'H₂S. Il est également stable entre 400°C et 1000°C. Cela offre ainsi une grande flexibilité pour les étapes de désulfuration/régénération sans perte de matière. Il est souvent supporté par une couche d'alumine (Al₂O₃). Il peut être combiné au zinc, au fer et au cuivre.

4.1.1.3.d *Les oxydes de fer*

Les oxydes de fer ont l'avantage d'être très répandus et moins coûteux. Cependant ils sont rarement employés seuls pour la désulfuration à haute température. En effet, ils sont aisément réductibles et peuvent former des carbures au-delà de 550°C. Ils sont ainsi souvent combinés au zinc (zinc ferrite), au silicium ou au chrome.

La plupart de ces oxydes et matériaux peuvent être synthétisés en laboratoire, afin de tester différentes compositions et mettre au point la bonne formulation. Ils peuvent aussi se trouver à l'état naturel sous forme de minerai, comme par exemple : la zéolithe naturelle, la bauxite ou la dolomite. Le critère « coûts » est aussi à prendre en compte, notamment dans le cas d'installations de petites et moyennes puissances. C'est pourquoi il a été choisi, pour ces travaux, de tester un coproduit industriel de la production d'alumine offrant l'avantage d'être abondant et à un faible coût.

4.1.2 La Bauxaline®

La Bauxaline® est l'appellation commerciale donnée par la société ALTEO aux résidus générés lors de la production d'alumine par le procédé Bayer. Leur couleur rouge est liée à une forte concentration en oxydes de fer.

4.1.2.1 Production et applications

Le procédé Bayer, du nom de son inventeur, permet d'extraire l'oxyde d'aluminium (Al_2O_3) contenu dans la bauxite⁹. Actuellement, près de 95% de l'alumine est produite par ce procédé [102]. Son principe, illustré par la figure 4-2, repose sur une attaque à chaud et sous pression, de la bauxite par une solution de soude permettant de dissoudre la part d'alumine. Cette dernière, sous phase liquide, est séparée des résidus solides par décantation. Elle est ensuite précipitée en hydrate d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$) puis calcinée, pour obtenir une poudre blanche et déshydratée d'alumine.

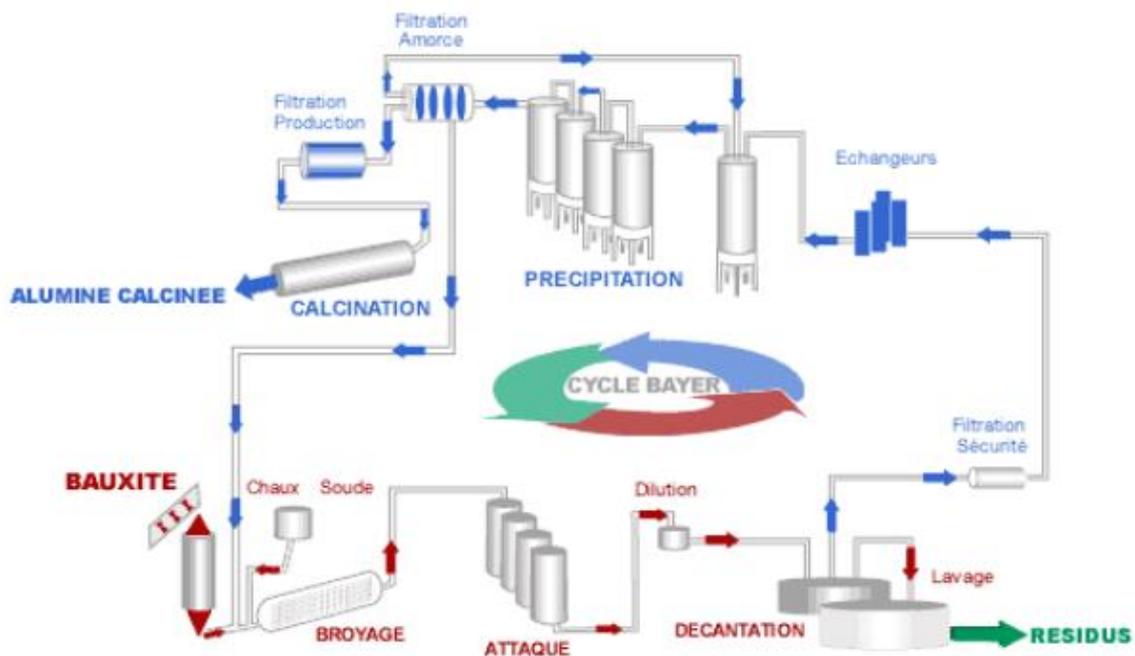


Figure 4-2 : Schéma du procédé Bayer [102]

⁹ La bauxite est une roche latéritique blanche, rouge ou grise, caractérisée par sa forte teneur en alumine Al_2O_3 et en oxydes de fer. Cette roche constitue le principal minerai permettant la production d'aluminium.

Les résidus, récupérés lors de la décantation, représentent la part inattaquée du minerai. Ils sont lavés à l'eau à plusieurs reprises et décantés pour récolter la soude résiduelle. Cette dernière est recyclée dans le procédé. La production d'une tonne d'aluminium génère en moyenne 1,5 tonne de résidus. Ce chiffre dépend de la composition de la bauxite et des réglages du procédé. Les résidus se présentent sous la forme d'une boue rouge en raison de leur forte concentration en oxydes de fer.

Durant l'année 2012 près de 130 millions de tonnes ont été produites dans le monde [102]. Ces dernières décennies, la gestion de ces résidus est devenue de plus en plus problématique. L'usine de Gardanne, à proximité de Marseille et premier site historique (1893), est un parfait exemple de l'évolution des solutions d'évacuation mises en place au fil des années (figure 4-3).

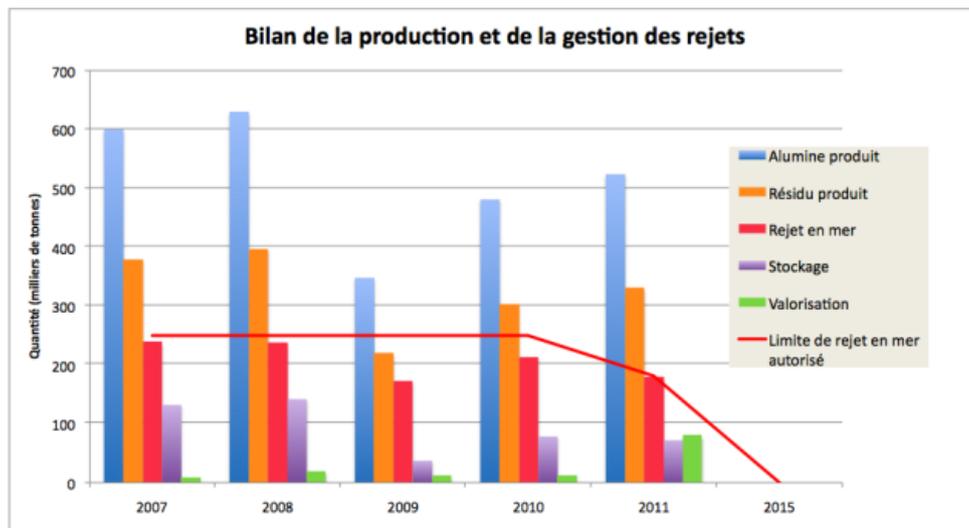


Figure 4-3 : Bilan de production et gestion des résidus du site de Gardanne [102]

Avant 1966 ces « boues rouges » étaient stockées dans les ravins voisins acquis par la société propriétaire de l'usine. Arrivés à saturation à la fin des années 1960, le stockage en mer, beaucoup plus intéressant économiquement, a été autorisé en 1966. Une conduite de 47 km a été construite pour déverser les boues à 7 km du rivage et à 320 m de profondeur dans la baie de Cassis. En vingt ans, près d'un million de tonnes ont ainsi été déversées en mer. Cette solution a certainement contribué à la destruction de l'écosystème marin. Elle fait l'objet, encore aujourd'hui, de nombreux débats et contestations. C'est pourquoi un programme de diminution de ces rejets a été imposé au site de Gardanne en 1995. En 2015, le rejet en mer a été totalement stoppé au profit d'un stockage en lagunage. Aussi, des voies de valorisation ont été mises en place à travers un séchage des boues pour faciliter leur

gestion. Le produit obtenu, commercialisé sous le nom de Bauxaline[®], peut ainsi être utilisé pour [103]:

- des applications de dépollution (traitement d'effluents acides contaminés par des métaux, déphosphatation de l'eau, dépollution des sols et éviter la lixiviation des polluants métalliques),
- des supports agronomiques en mélange avec des amendements riches en matières organiques non utilisables directement (boues de stations d'épuration, composts, déchets organiques, etc.),
- la couverture des centres de stockage de déchets ultimes (ISDND),
- le comblement d'anciennes carrières souterraines,
- des remblais (domaine routier, constructions de digues, etc.).

4.1.2.2 Composition et propriétés de la Bauxaline[®]

La composition et les propriétés de la Bauxaline[®], fournies par la société ALTEO, sont présentées dans le tableau 4-1. Comme on peut le constater la Bauxaline[®] est riche en oxydes de fer (50%) et contient un peu de calcium (5,5%). Combinés aux autres éléments (alumine, titane et silicium) la Bauxaline[®] est donc théoriquement en mesure d'éliminer l'H₂S à haute température. La colonne « Autres » représente des éléments carbonés et l'eau liée [104].

L'utilisation de la Bauxaline[®] en tant que matériau de traitement de l'H₂S à haute température peut donc offrir une nouvelle voie de valorisation à ce résidu industriel.

Tableau 4-1. Caractéristiques de la Bauxaline[®], source ALTEO [103]

Eléments	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Na ₂ O	Autres
Concentration massique (%)	14	11,5	50	6	5,5	3,5	9
Surface BET	Granulométrie	Humidité (110°C)		Densité absolue	Densité apparente		
24 m ² .g ⁻¹	D _{max} = 1 mm	30%		3,3	1,5		
<i>Phases cristallographiques</i>							
Fe₂O₃	FeOOH	TiO₂	CaTiO₃	SiO₂			
Hématite	Goethite	Rutile	Pérovskite	Quartz			
Al(OH)₃	AlOOH	Ca(OH)₂	CaCO₃	NaAlSiO₄			
Gibbsite	Boehmite	Portlandite	Calcite	Cancrinite			

Dans le cadre de ces travaux de thèse, une partie de ces analyses ont été vérifiées et complétées pour l'échantillon utilisé. Elles sont présentées dans le tableau 4-2. L'échantillon a été préalablement séché en étuve à 105°C pendant 48h. La masse volumique a été mesurée à plusieurs reprises et avec plusieurs dosages, afin d'obtenir une mesure fiable. La surface spécifique a été mesurée par adsorption à l'azote et calculée selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET) à l'aide de l'appareil Micromeritics ASAP 2010. L'échantillon a été préalablement dégazé sous vide à 350°C pendant 48h. Les mesures de porosité et de diamètre des pores ont été réalisées par injection de Mercure. L'analyse élémentaire a été faite par spectrométrie de Fluorescence X.

La surface spécifique mesurée à 51,7 m².g⁻¹ est dans l'ordre de grandeur de celle annoncée par ALTEO. Il s'agit d'une valeur très faible comparée à celle d'un charbon actif généralement comprise entre 1000 et 2000 m².g⁻¹.

On notera une concentration en fer mesurée plus importante que la valeur donnée par le fournisseur. Si l'on suppose que celui-ci se trouve exclusivement sous sa forme oxydée Fe₂O₃, cela donne une concentration massique d'environ 62%. Les concentrations en alumine, titane, silicium et calcium sont, quant à elles, plus faibles. La fluorescence X n'a pas mis en évidence la présence de sodium pourtant indiquée à 3,5% par ALTEO.

Tableau 4-2. Caractéristiques mesurées de la Bauxaline®

Paramètre	Unité	Valeur
Masse volumique apparente (sec)	g.ml ⁻¹	0,9
Surface spécifique (BET)	m ² .g ⁻¹	51,7
Porosité	cm ³ .g ⁻¹	0,018
Diamètre moyen des pores	nm	200
Granulométrie (mm et%masse)	> 3,5	4%
	2,24 à 3,5	57%
	1 à 2,24	33%
	0,56 à 1	2%
	0,1 à 0,56	1%
	< 0,1	3%
Analyse Élémentaire (%masse)	Fe	65,4%
	Al	9,6%
	Ca	7,4%
	Ti	6,3%
	Si	3,8%
	S	2,4%
	Autres (P, Zr, Cr, Mn, Nb, Sr)	1,85%

Comme l'illustre la figure ci-dessous, l'échantillon utilisé se présente sous la forme d'un lit granulaire. La répartition granulométrique est présentée dans le tableau 4-2.



Figure 4-4 : Photographique d'un échantillon de Bauxaline®

4.1.3 Influence des conditions opératoires

On trouve dans la littérature quelques travaux portant sur l'utilisation de terres rouges [105], [106] ou sur des matériaux ayant des compositions proches de la Bauxaline® [95]–[97], [107]. Ces études permettent d'évaluer l'influence de différents paramètres telles que :

- la composition du matériau réactif,
- les conditions de température,
- la concentration en H₂, CO, H₂O et CO₂,
- l'humidité.

4.1.3.1 Composition du matériau réactif

Tzu-Hsing Ko et al. [107] ont testé sept terres provenant de différentes régions de Taïwan pour le traitement de l'H₂S à 500°C. Ils ont travaillé avec un gaz représentatif de la gazéification du charbon. La teneur en H₂S a été fixée à 1%_{vol}. L'analyse de la composition de ces terres est donnée dans le tableau 4-3. Elles sont majoritairement constituées de silice (60-75%) et d'alumine (~20%). Leur teneur en oxydes de fer (Fe₂O₃) est de l'ordre de 4 à 6% soit dix fois inférieure à celle de la Bauxaline®. Leurs résultats ont montré que Fe₂O₃ est le principal composé actif de la désulfuration selon la réaction (4.8). En effet la capacité de traitement obtenue augmente avec la teneur en oxydes de fer. Des essais ont aussi été menés après avoir extrait les oxydes de fer libres (présents en surface). Les résultats ont donné des efficacités de traitement proches de zéro.

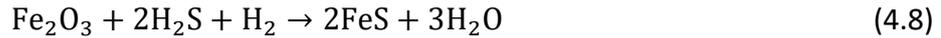


Tableau 4-3. Composition des sept terres de Taiwan – Tzu-Hsing Ko et al. [107]

Terre	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	TiO ₂	MgO	CaO
TK	62,2	21,2	6,6	4	1,3	4	0,7
WL	64,9	20,2	6,2	4,1	1,1	3,1	0,4
KU	77,3	13,7	3,4	2,4	0,8	2,1	0,3
JS	66,8	19,9	4,2	4,6	0,6	3,9	ND
SF	58,8	13,9	3,8	2,5	0,7	5,6	14,7
LP	66,8	23,4	6,3	2,5	1	ND	ND
HL	73,6	19,8	3,9	1,9	0,8	ND	ND

La silice, l'alumine et l'oxyde de titane sont souvent employés en tant que support du réactif. Cela améliore la structure mécanique et la tenue en température des matériaux de traitement. Tzu-Hsing Ko et al. [97] ont ainsi mené une étude sur ces trois supports associés à du manganèse. C'est avec l'alumine qu'ils ont obtenu la meilleure capacité de traitement. La plus faible a été atteinte avec l'oxyde de titane. L'explication donnée par les auteurs repose principalement sur une surface spécifique plus faible pour le TiO₂.

D'après ces études, la composition de la Bauxaline[®], riche en oxydes de fer (50%) et en alumine (14%), semble donc prometteuse pour la désulfuration à haute température du gaz de synthèse.

4.1.3.2 Température

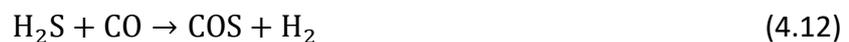
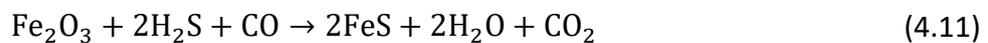
T.K Tseng et al. [95] ont évalué les performances du chrome-ferrite et du zinc-ferrite. Ils ont observé qu'une température supérieure à 600°C serait néfaste pour le traitement de l'H₂S. Selon leurs résultats, l'augmentation de la température sous atmosphère réductrice (H₂, CO) favorise la réduction du Fe₂O₃ en Fe₃O₄ puis en FeO selon les réactions (4.9) et (4.10), conduisant à une diminution de la capacité de traitement. Ces résultats ont été confirmés par Tzu-Hsing Ko et al. [105], [107]. Ils ont observé que la conversion du Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (4.9) s'opère vers 280°C et que la réduction du Fe₃O₄ en FeO (4.10) s'effectue vers 455°C. Les auteurs préconisent une température comprise entre 350 et 400°C car selon leurs observations, en dessous de 350°C, la réaction de désulfuration ne s'opère pas.



Selon la configuration du réacteur de gazéification, le gaz peut sortir entre 500 et 800°C. Dans notre cas, le pilote de gazéification est équipé d'une double enveloppe qui entoure la zone de pyrolyse. Le gaz en sort à une température comprise entre 500 et 600°C. On constate, ainsi, que la température de désulfuration préconisée dans la littérature correspond parfaitement à celle du gaz de synthèse. La colonne de traitement de l'H₂S pourrait se situer juste après un simple cyclone isolé. Ce dernier éliminerait les plus grosses particules contenues dans le gaz.

4.1.3.3 Concentration des gaz

L'influence des gaz tels que l'H₂, le CO, l'H₂O et le CO₂ a été étudiée expérimentalement par Tzu-Hsing Ko et al. [105], [107], T.K Tseng et al. [95] et Y-H. Lin et al. [96]. Comme il a été énoncé précédemment, la présence d'H₂ peut, selon la température, réduire le Fe₂O₃ en Fe₃O₄ (4.9) puis en FeO (4.10) et donc diminuer la capacité de traitement. Le CO peut avoir aussi cet effet réducteur dans une moindre mesure. Il participe aussi à la réaction de désulfuration (4.11). Il peut par ailleurs réagir avec l'H₂S (4.12) ou le sulfure de fer (4.13) pour former du COS. Ce dernier a, en effet, été détecté par Y-H. Lin [96] en fin d'expérimentation.



Présents tous les deux, les études montrent que l'augmentation de la concentration en H₂ induit un effet négatif alors que l'accroissement du CO, malgré son caractère réducteur, a un effet bénéfique sur la réaction de désulfuration. L'explication, donnée par les auteurs, repose sur la réaction de « water-gas shift » (4.14) et le principe de « Le Chatelier ». Ainsi en augmentant la teneur en H₂, l'équilibre de la réaction est modifié et tend vers la production de CO et d'H₂O. Or, selon le même principe, l'augmentation de l'H₂O ne favorise pas les réactions de désulfuration (4.8) et (4.11). A l'inverse en augmentant la concentration en CO, la réaction (4.14) consomme de l'H₂O pour produire de l'H₂. Cette hypothèse a été vérifiée par les auteurs en constatant une baisse de la quantité d'H₂S traitée avec l'accroissement de la teneur en CO₂.



4.2 Matériels et méthodes

Cette partie décrit le montage expérimental mis en place pour l'étude de la désulfuration à haute température par la Bauxaline[®]. Le principe du réacteur utilisé consiste à faire passer un débit de gaz avec une concentration en H₂S connue à travers le matériau réactif. L'évolution de la teneur en H₂S en sortie est mesurée et suivie au cours du temps. Les conditions opératoires et les méthodes d'exploitation des résultats sont également détaillées ici.

4.2.1 Dispositif expérimental

Le banc test utilisé pour cette étude expérimentale est schématisé sur la figure 4-6. Il est constitué d'une colonne en quartz de 18 mm de diamètre intérieur et de 200 mm de hauteur disponible. La Bauxaline[®] est introduite à l'intérieur et forme un lit granulaire vertical dont la hauteur est fonction de la masse. Deux tubes en quartz de 4 mm de diamètre intérieur sont soudés en partie basse et haute, pour assurer la circulation du gaz à travers le lit. Les gaz circulent de manière ascendante. Un filtre en fibre de quartz est disposé dans le fond de la colonne pour éviter l'obstruction de l'entrée des gaz.



Figure 4-5 : Photo d'une colonne en quartz

Le quartz a été choisi pour son caractère inerte envers les réactions de désulfuration.

En sortie, un filtre en acétate de cellulose avec un seuil à 0,45 µm a été positionné, pour protéger l'analyseur de gaz de remontée éventuelle de particules.

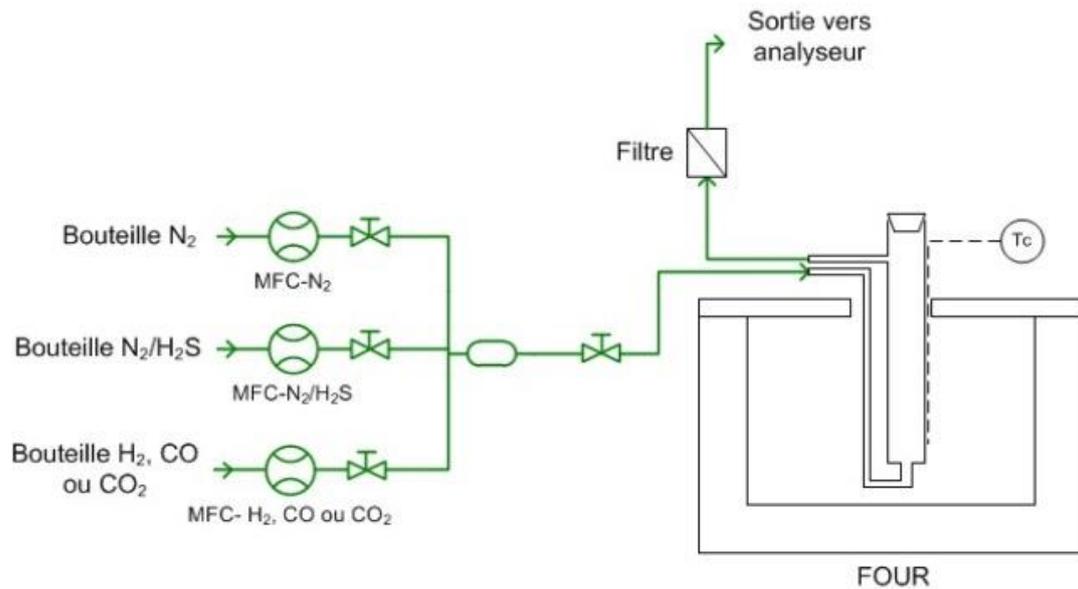


Figure 4-6 : Schéma du dispositif expérimental

- Contrôle de la température

La colonne est placée dans un four et un thermocouple est positionné à proximité, afin de contrôler la température. Il a été choisi de ne pas introduire la sonde à l'intérieur du lit pour des raisons de simplicité technique.

- Contrôle de la composition du gaz

Une platine de mélange (figure 4-6) permet d'introduire du N₂ seul et un mélange N₂/H₂S contenant 400 ppmv d'H₂S. Une ligne est également présente pour l'introduction d'H₂, de CO ou de CO₂. Chaque ligne est équipée d'un débitmètre thermique massique contrôlable et d'une vanne de sectionnement manuelle. Le contrôle de la composition du gaz est assuré par une interface Labview qui pilote les différents débitmètres.

- Analyse des gaz en sortie

L'analyse de la composition des gaz en sortie est réalisée toutes les deux minutes par chromatographie gazeuse. Cette dernière est calibrée pour la mesure de la teneur en N₂ (0 à 100%_{vol}), en l'H₂ (0 à 50%_{vol}), en CO (0 à 50%_{vol}) et en CO₂ (0 à 50%_{vol}). Concernant l'H₂S la calibration a été réalisée entre 8 et 200 ppmv. La limite de quantification est donc de 8 ppmv avec une limite de détection à 1 ppmv et une précision de ± 1 ppmv.

4.2.2 Conditions opératoires

Pour l'ensemble des essais le débit de gaz est fixé à 500 ml.min⁻¹ avec une concentration en H₂S de 200 ppmv. Il s'agit d'une valeur du même ordre de grandeur que celle mesurée dans le gaz de synthèse (< 50 ppmv). Elle est également compatible avec une durée d'essai réalisable. Les débits massiques d'H₂S et de soufre correspondants sont indiqués dans le tableau ci-après.

Tableau 4-4 : Débits de gaz et de H₂S fixés

Débit gaz	Teneur en H ₂ S	Débit H ₂ S		Débit de soufre
ml.min ⁻¹	ppmv	ml.min ⁻¹	g.min ⁻¹	g.min ⁻¹
500	200	0,1	1,43.10 ⁻⁴	1,34.10 ⁻⁴

Dans le cadre de cette étude deux types d'essais ont été réalisés.

- Colonne vide

Il s'agit ici de contrôler la stabilité du flux entrant. Ces tests permettent, d'une part, de vérifier la neutralité du montage envers la réaction de désulfuration et, d'autre part, d'étudier la réactivité des gaz H₂, CO et CO₂ seuls en mélange avec N₂/H₂S. Un balayage de température de 400°C à 700°C par pas de 50°C a été effectué. Les concentrations en gaz réactifs H₂, CO et CO₂ sont augmentées progressivement de 0 à 30%_{vol} par pas de 10%_{vol}. La durée de stabilisation pour chaque point de concentration est fixée entre 5 et 10 minutes.

- Colonne avec réactif

Les tests avec la Bauxaline® sont ciblés sur l'étude de la température qui, d'après la littérature, aurait un impact notable sur l'efficacité de traitement. L'influence du temps de séjour est également évaluée, car il s'agit d'un critère clef pour le dimensionnement d'une installation industrielle.

Deux températures ont ainsi été testées avec 3 grammes de Bauxaline® : 400 et 600°C. L'influence du temps de séjour a été étudiée à 400°C à travers trois masses de matériau : 3, 5 et 8 grammes. Les différents essais réalisés sont présentés dans le tableau 4-5. Ce dernier indique les valeurs des débits spécifiques, du temps de séjour et du rapport hauteur/diamètre. Il s'agit d'indicateurs permettant la comparaison avec les travaux recensés dans la littérature. Le détail de leur calcul est fourni en annexe n°6.

La Bauxaline[®] est pesée puis introduite telle quelle dans la colonne, sans broyage ou tamisage préalable. Elle est montée en chauffe progressivement en étant balayée par un débit d'azote fixé à 500 ml.min⁻¹. Une période d'environ 15 h (une nuit), toujours avec un débit de N₂, est imposée avant l'injection de l'H₂S. Cela permet d'assurer un séchage complet de l'échantillon.

Tableau 4-5 : Plan d'expériences températures et masses de Bauxaline[®]

Essai	Température °C	Masse de Bauxaline g	Débit spécifique Gaz ml.h ⁻¹ .g _{mat} ⁻¹	Débit spécifique H ₂ S ml _{H₂S} .h ⁻¹ .g _{mat} ⁻¹	Temps de séjour s	h/D
A.400	400	3	10 000	2	0,4	0,7
A.600	600	3	10 000	2	0,4	0,7
B.3	400	3	10 000	2	0,4	0,7
B.5	400	5	6 000	1,2	0,7	1,2
B.8	400	8	3 750	0,75	1,1	1,9

4.2.3 Courbe et temps de percée

Comme l'illustre la figure 4-7, une courbe de percée représente l'évolution de la concentration d'H₂S en sortie en fonction du temps. Au départ, la concentration est proche de zéro et signifie que le matériau de traitement agit correctement sur le gaz à épurer. Au bout d'un certain temps, la concentration en sortie commence à augmenter traduisant un début de saturation du matériau. On appelle ce moment la percée à laquelle on attribue un temps de percée t_p . Ensuite, la concentration en sortie ne cesse de s'accroître plus ou moins rapidement, selon le matériau et la teneur en entrée. La saturation totale du réactif est atteinte lorsque la concentration en sortie égale celle en entrée.

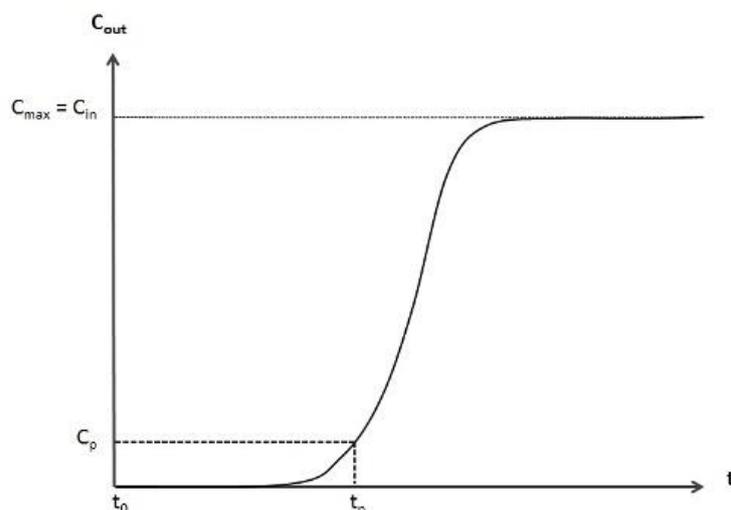


Figure 4-7 : Illustration d'une courbe de percée

Dans notre cas on définit le temps de percée t_p lorsque la concentration en sortie dépasse 8 ppmv. Cette valeur correspond à la limite de quantification de la chromatographie gazeuse. On le notera $t_{p_{8ppm}}$. Cette teneur est certes supérieure au seuil toléré par les cellules SOFC testées (quelques ppmv selon les conditions de température), mais elle reste dans un ordre de grandeur proche. Elle permet, ainsi, d'évaluer la faisabilité de l'emploi de la Bauxaline® pour la désulfuration du gaz à haute température.

4.2.4 Capacités de traitement

La capacité de traitement définit la quantité massique de la substance à traiter que le matériau est capable de piéger. Pour la désulfuration de l'H₂S elle peut être exprimée en g_{H_2S}/kg_{mat} ou en g_{soufre}/kg_{mat} (également noté g_s/kg_{mat}). Cette capacité est souvent déterminée à la saturation et comparée à la valeur théorique maximale.

Dans notre cas les essais n'ont pas été menés jusqu'à la saturation. En effet les durées d'expérimentation auraient été beaucoup trop longues avec le débit d'H₂S introduit. Aussi l'objectif de cette campagne n'est pas d'étudier la saturation de la Bauxaline® mais d'évaluer la possibilité de réduire une concentration d'H₂S de 200 ppmv à quelques ppmv. La capacité de traitement est calculée au temps de percée $t_{p_{8ppm}}$.

- Capacité théorique maximale

La capacité de traitement théorique est calculée à partir de la réaction de désulfuration (4.8) à la stœchiométrie. On suppose alors que tout le matériau a réagi. Dans le cas de la Bauxaline® on émet l'hypothèse que seuls les oxydes de fer participent aux réactions. La relation (4.16) donne la capacité théorique exprimée en g_{H_2S}/kg_{mat} et la relation (4.17) donne celle exprimée en g_s/kg_{mat} .



$$CT_{th}^{H_2S} = 3 \cdot 10^3 \cdot x_{Fe_2O_3} \cdot \frac{M_{H_2S}}{M_{Fe_2O_3}} \quad (4.16)$$

Avec $x_{Fe_2O_3}$ teneur massique du Fe₂O₃ dans la Bauxaline® en%
 $M_{Fe_2O_3}$ masse molaire du Fe₂O₃ en g.mol⁻¹
 M_{H_2S} masse molaire de H₂S en g.mol⁻¹

et

$$CT_{th}^S = 3 \cdot 10^3 \cdot x_{Fe_2O_3} \cdot \frac{M_S}{M_{Fe_2O_3}} \quad (4.17)$$

avec, M_S masse molaire de soufre en g.mol⁻¹.

L'échantillon de Bauxaline[®] ayant une teneur estimée en Fe₂O₃ de 62% on obtient une capacité théorique de traitement de 396,2 g_{H₂S}/kg_{mat} soit 373 g_S/kg_{mat}. Il s'agit bien entendu d'une valeur théorique qui ne pourra s'approcher qu'à la saturation.

▪ Capacité par méthode intégrale

La relation suivante permet de calculer la capacité de traitement réelle à n'importe quel temps t de la courbe de percée.

$$CT_t^{H_2S} = \frac{\dot{m}_{H_2S}}{m_{mat}} \cdot \int_{t_0}^t \frac{C_{in} - C_{out}}{C_{in}} \cdot dt \quad (4.18)$$

avec, $CT_t^{H_2S}$ capacité de traitement à un temps donné t en g_{H₂S}/kg_{mat}

\dot{m}_{H_2S} débit massique d'H₂S g.s⁻¹

m_{mat} masse de matériau dans la colonne en kg

C_{in} concentration d'H₂S en entrée en ppmv

C_{out} concentration d'H₂S mesurée en sortie en ppmv

En ramenant à la masse de soufre :

$$CT_t^S = \frac{M_S}{M_{H_2S}} \cdot CT_t^{H_2S} \quad (4.19)$$

avec, CT_t^S capacité de traitement à un temps donné t en g_S/kg_{mat}¹⁰

M_S masse molaire de soufre en g.mol⁻¹

M_{H_2S} masse molaire de H₂S en g.mol⁻¹

¹⁰ g_S/kg : grammes de soufre par kilogramme de matériau de traitement

- Capacité par méthode directe

Au temps de percée, défini ici à 8 ppmv, la capacité de traitement peut être approximée par une méthode de calcul directe basée sur le débit massique d'H₂S ou de soufre (4.20) et (4.21). On néglige dans ce cas les quelques ppmv sortis avant le temps de percée dont la quantification est incertaine. On verra dans la partie résultats que cette approximation donne des valeurs similaires à celles calculées par la méthode intégrale.

$$CT_{d_{tp8}}^{H_2S} = \frac{\dot{m}_{H_2S} \cdot tp_{8ppm}}{m_{mat}} \quad (4.20)$$

avec, $CT_{d_{tp8}}^{H_2S}$ capacité de traitement à tp_{8ppm} en g_{H₂S}/kg_{mat}
 \dot{m}_{H_2S} débit massique d'H₂S en g.s⁻¹
 m_{mat} masse de matériau dans la colonne en kg
 tp_{8ppm} temps de percée à 8 ppmv en s

et

$$CT_{d_{tp8}}^S = \frac{\dot{m}_S \cdot tp_{8ppm}}{m_{mat}} \quad (4.21)$$

avec, $CT_{d_{tp8}}^S$ capacité de traitement à tp_{8ppm} en g_S/kg_{mat}
 \dot{m}_S débit massique de soufre en g.s⁻¹

- Efficacité de traitement

On définit l'efficacité de traitement comme le rapport entre la capacité réelle calculée et la capacité théorique maximale :

$$Eff = \frac{CT_t^{H_2S}}{CT_{th}^{H_2S}} \quad (4.22)$$

4.3 Résultats et discussions

4.3.1 Réactivité des gaz H₂, CO, CO₂ avec H₂S

Les essais réalisés sans Bauxaline® sont présentés sur la figure 4-8 (courbe 0%). Ils montrent une légère influence du montage sur la concentration en H₂S avec l'augmentation de la température. A 400°C la concentration mesurée en sortie est de 186 ppmv, soit une diminution de 7% comparée aux 200 ppmv entrants. A 600°C l'écart est de 9%. Plusieurs raisons peuvent expliquer cette observation : la présence d'impuretés dans la colonne, de l'O₂ résiduel issu d'une purge incomplète ou encore l'imprécision des appareils de mesure.

Comme le montre la figure 4-8, on observe une variabilité acceptable de la teneur en H₂S en sortie selon la température et la concentration en H₂.

D'après la littérature, on s'attend à ce que la présence d'H₂ induise un impact négatif sur la désulfuration du gaz. En effet, ce phénomène a été observé à plusieurs reprises par Tzu-Hsing Ko et al. [105], [107], T.K Tseng et al. [95] et Y-H. Lin et al. [96].

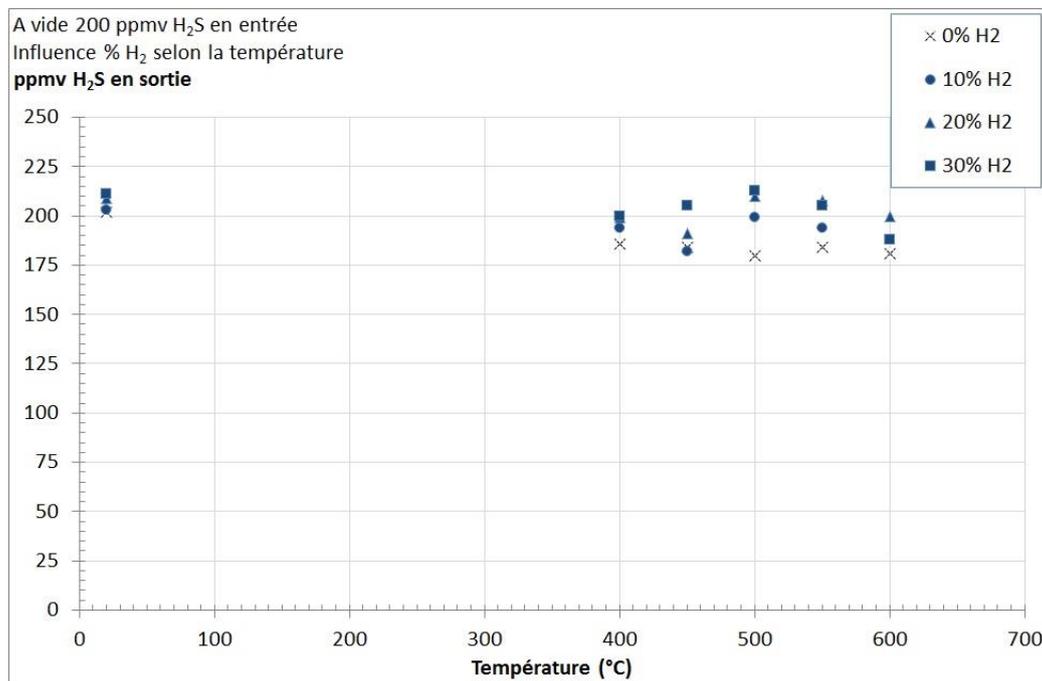


Figure 4-8 : Influence de la présence H₂ sur la teneur en H₂S selon la température

La figure 4-9 présente l'influence du CO sur la concentration en sortie d'H₂S selon la température. On observe cette fois-ci, une tendance à la diminution de la teneur en H₂S avec la présence de CO et l'accroissement de la température. Jusqu'à 550°C les différentes concentrations en CO donnent des résultats similaires. Au-delà de cette température, l'augmentation de la teneur en CO induit une diminution plus forte de l'H₂S.

A 400°C et 20%_{vol} de CO la teneur en H₂S mesurée en sortie est de 170 ppmv, soit une baisse de 15% dont 7% qui peuvent être attribués aux impuretés. Ces résultats supposent que le CO réagit avec l'H₂S pour former du COS selon la réaction (4.23), comme l'avaient observé Y-H. Lin et al. [96].

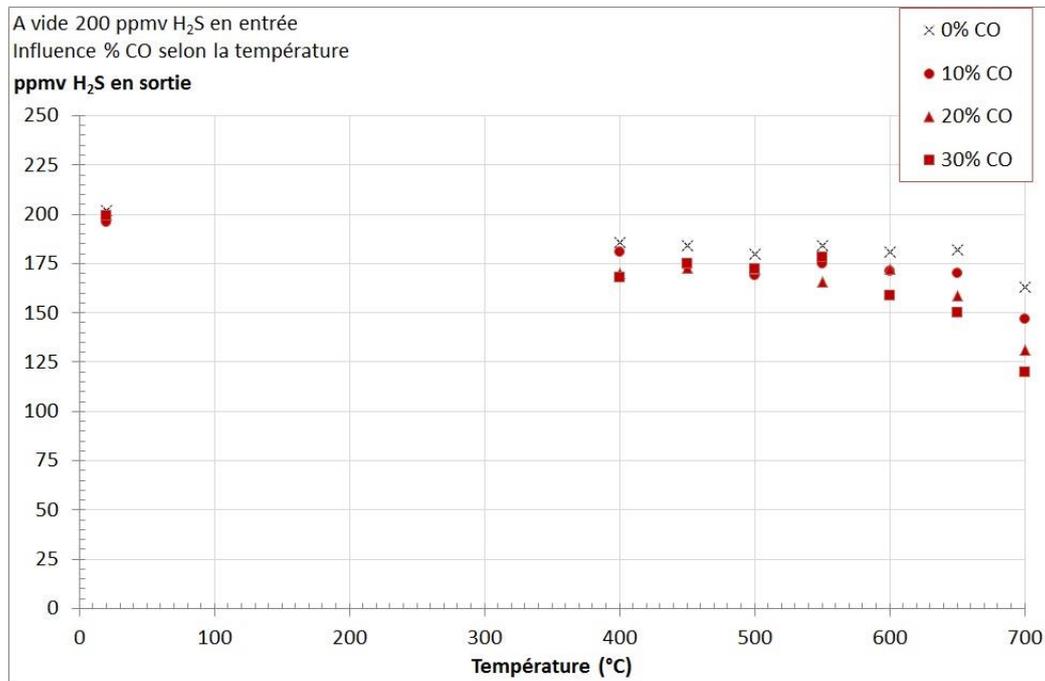


Figure 4-9 : Influence de la présence CO sur la teneur en H₂S selon la température

La réactivité du CO₂ avec l'H₂S est clairement plus importante que celle du CO comme l'illustre la figure 4-10. A partir de 400°C, l'augmentation de la température provoque une forte diminution de l'H₂S. A 600°C et 10%_{vol} de CO₂ la teneur en H₂S en sortie est divisée par deux (100 ppmv) et passe en dessous 25 ppmv à 700°C. Jusqu'à 500°C l'augmentation de la teneur en CO₂ n'a pas d'impact significatif sur la concentration en H₂S en sortie. Pour des températures supérieures, on observe une consommation plus importante d'H₂S avec l'accroissement de la teneur en CO₂. On suppose ici, également, que le CO₂ réagit avec l'H₂S pour former du COS à travers la réaction (4.24), comme l'avaient suggéré Y-H. Lin et al. [96].



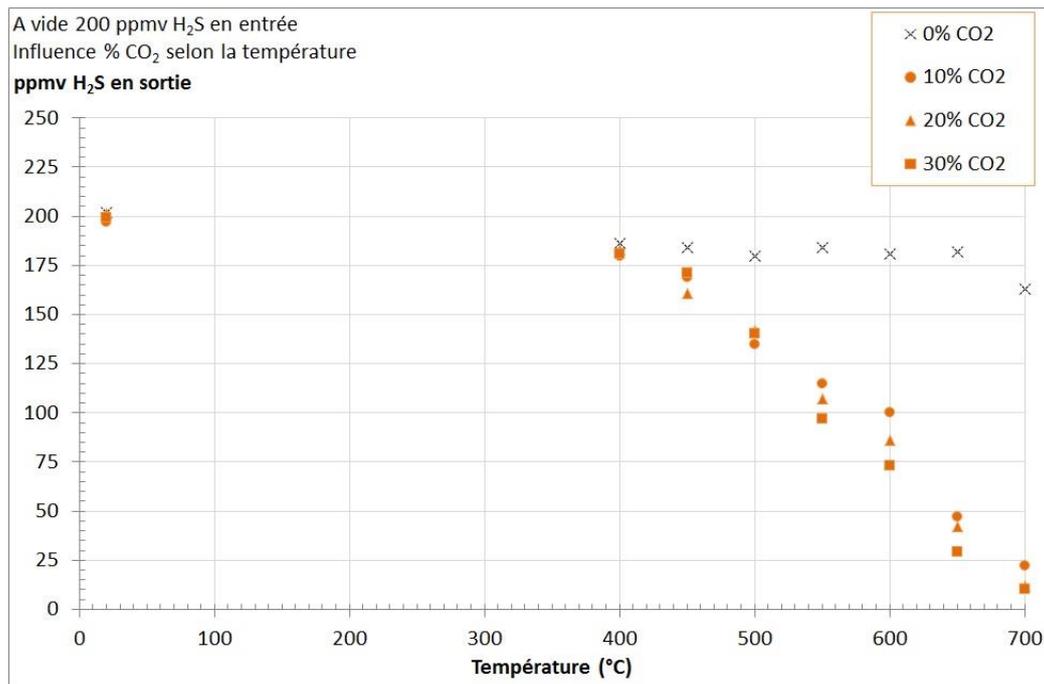


Figure 4-10 : Influence de la présence CO₂ sur la teneur en H₂S selon la température

La différence de réactivité avec l'H₂S entre le CO et le CO₂ est cohérente avec les l'évolution des conditions thermodynamiques [17]. En effet, entre 250 et 700°C l'enthalpie de la réaction (4.23) varie de -5 à -0,5 kJ.mol⁻¹ et l'entropie de réaction varie de -35 à -29 J.mol⁻¹.K⁻¹. La réaction entre l'H₂S et le CO pour former du COS est donc exothermique et diminue l'entropie. A l'inverse, dans la même plage de température, l'enthalpie et l'entropie de la réaction (4.24) ont des valeurs positives autour de 34,6 kJ.mol⁻¹ et 2,6 J.mol⁻¹.K⁻¹ respectivement. La réaction entre l'H₂S et le CO₂ pour former du COS est donc endothermique et crée de l'entropie. Ainsi, d'un point de vue thermodynamique, l'augmentation de la température est davantage favorable à la réaction du CO₂ avec l'H₂S qu'à celle du CO et de l'H₂S.

Ces résultats montrent que la présence de CO et de CO₂ permet de diminuer la teneur en H₂S mais semble induire la production de COS. En effet, la présence de ce dernier n'a pas été prouvée expérimentalement dans notre étude mais est fortement supposée d'après la littérature. Au même titre que l'H₂S, le sulfure de carbone représente un risque pour les cellules SOFC Ni/YSZ [108]. Le procédé de désulfuration doit donc limiter sa production. Pour cela, il est possible d'agir sur la température de traitement en se plaçant autour de 400°C. Il peut être envisagé aussi, d'après les observations de Y-H. Lin et al. [96], de prévoir une quantité suffisante de matériau réactif. Cela éviterait la percée d'H₂S qui entrerait au contact du CO et du CO₂ en sortie de la colonne de traitement et formerait du COS.

Par ailleurs, la réactivité du mélange H₂/CO/CO₂ avec l'H₂S n'a pas été étudiée et il est probable que la présence de ces trois gaz, simultanément, modifie le schéma réactionnel et les conditions d'équilibres en défaveur de la création de COS. Il s'agit là d'un point qu'il serait intéressant de vérifier, tout comme la présence de COS en sortie du réacteur de gazéification.

4.3.2 Influence de la température sur la désulfuration

Les résultats obtenus ont présenté une certaine dispersion des points de mesure qui peuvent s'expliquer par:

- la limite de précision de la chromatographie gazeuse, dont la quantification en dessous de 8 ppmv est difficile,
- l'hétérogénéité de la granulométrie du lit de Bauxaline® qui peut induire des chemins préférentiels pour le gaz.

Pour s'affranchir de cette dispersion et estimer les capacités de traitement, l'allure des courbes brutes a été moyennée par des courbes de tendance. Ces dernières sont limitées à l'intervalle de temps d'expérimentation.

La figure 4-11 présente ainsi l'évolution des courbes de percée obtenues pour 400 et 600°C avec 3 g de Bauxaline® soit un temps de séjour de 0,4 s. On note ici une nette influence positive de l'augmentation de la température sur les temps de percée. Tzu-Hsing Ko et al. [105], [107], qui ont travaillé sur des terres rouges (10% Fe₂O₃), constataient l'inverse. Ces auteurs travaillaient en effet sous atmosphère réductrice (présence d'H₂ et CO) qui provoque la réduction du Fe₂O₃ en FeO et diminue la capacité de traitement. A l'inverse, T.K Tseng et al. [95] ont obtenus des résultats similaires à ceux présentés. Le matériau employé était du chrome-ferrite contenant 62% de Fe élémentaire comme la Bauxaline®. La teneur totale en Fe est donc un critère clef. Ils ont notamment remarqué que les températures donnant les meilleurs résultats étaient comprises entre 500 et 600°C. A 400°C ou à 700°C les capacités de traitement et temps de percées étaient inférieurs.

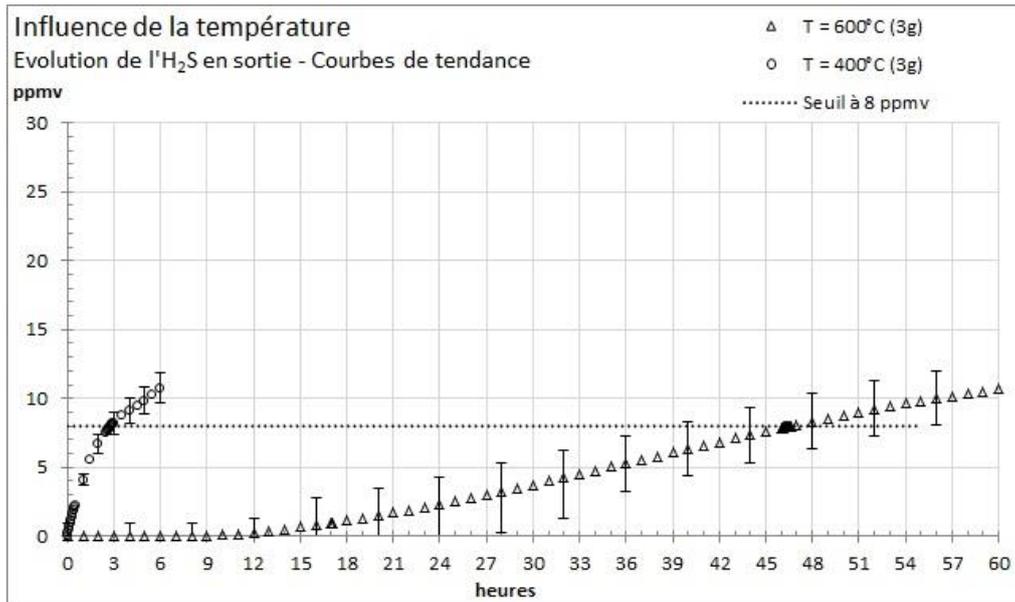


Figure 4-11 : Evolution des courbes de percées obtenues pour 3 g de Bauxaline® à 400 et 600°C avec un débit de gaz de 500 ml.min⁻¹ constitué de N₂ et d'H₂S à 200 ppmv

Les résultats, détaillés dans le tableau 4-6, montrent que les calculs des capacités de traitement par la méthode intégrale (i) ou par la méthode directe (d) donnent des valeurs semblables. La capacité de traitement obtenue à 8 ppmv à 400°C est de l'ordre de 7 à 8 gs.kg⁻¹ (11) soit une efficacité de 2,1%. Elle augmente à 123 gs.kg⁻¹ à 600°C pour une efficacité de 33,6%. A titre de comparaison, Y.-H. Lin et al. [96] ont obtenu une capacité de traitement de 22 gs.kg⁻¹ avec du chrome-ferrite (62% Fe). T.K Tseng et al. [95] ont atteint 36 gs.kg⁻¹ avec 10%Fe₂O₃/SiO₂ et Tzu-Hsing Ko et al. [105] sont arrivés avec des terres rouges à 18 gs.kg⁻¹ à 400°C et 14 gs.kg⁻¹ à 600°C. Les conditions opératoires de ces différents travaux sont résumées dans le tableau 4-7.

Dans l'objectif de répondre aux spécifications de la cellule SOFC, la capacité de traitement à 1 ppmv a été estimée à l'aide de la courbe de tendance. On obtient à 400°C 0,7 gs.kg⁻¹ et 46 gs.kg⁻¹ à 600°C.

Tableau 4-6 : Temps de percée et capacités de traitement obtenues pour 3 g de Bauxaline® à 400 et 600°C avec un débit de gaz de 500 ml.min⁻¹ constitué de N₂ et d'H₂S à 200 ppmv

T °C	Masse Bauxaline® g	Temps séjour s	Tp _{8ppmv}	CT _{d,tp8} ^S gs.kg ⁻¹	CT _{i,tp8} ^S gs.kg ⁻¹	Eff	Tp _{1 ppmv} min	CT _{d,tp1} ^S gs.kg ⁻¹
400	3	0,4	2h51	7,7	7,3	2,1%	15	0,7
600	3	0,4	46h33	125,2	123,3	33,6%	1026	46,0

¹¹ gs.kg⁻¹ : grammes de soufre par kilogramme de matériau de traitement

Tableau 4-7 : Synthèse des résultats issus de la littérature

Auteurs	Matériau de traitement	Teneur H ₂ S entrante % _{vol}	Débit spécifique ml.h ⁻¹ .g ⁻¹	Seuil de percée ppmv	Température °C	CT ^s g.s.kg ⁻¹
Y.-H. Lin et al. [96]	chrome-ferrite (62% Fe)	1%	4 000	100	500	22
T.K Tseng et al. [95]	10%Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	1%	2 000	100	500	36
Tzu-Hsing Ko et al. [105]	Terres rouges	1%	2 000	100	400 600	18 14

La Bauxaline® peut donc être utilisée pour la désulfuration du gaz de synthèse et permet de réduire une concentration d'H₂S de 200 ppmv à moins de 8 ppmv. Les performances à 400°C apparaissent moins bonnes, comparées à la littérature. Cela peut s'expliquer par un temps de séjour très court et un rapport hauteur/diamètre faible. Ces deux facteurs peuvent en effet empêcher les réactions de s'établir complètement, ou induire des chemins préférentiels pour les gaz. C'est pourquoi l'influence du temps de séjour est étudiée dans le cadre de ces travaux expérimentaux. De plus, cela permettra de définir un cahier des charges pour le dimensionnement d'une colonne de traitement industrielle.

A 600°C, il a été observé un dépôt de soufre solide à l'intérieur du tuyau, juste en sortie de four là où la température des gaz diminue (figure 4-12). Ce dépôt suppose que des mécanismes réactionnels créent du soufre élémentaire qui se retrouve à l'état vapeur dans les gaz. En effet, la température d'évaporation du soufre à pression atmosphérique est de 444°C. Ce phénomène n'a pas été observé lors des tests à 400°C.



Figure 4-12 : Déposition de soufre sur le tuyau de sortie

L'hypothèse proposée, pour expliquer la présence de soufre élémentaire à la sortie, repose sur la décomposition du Fe₂S₃ en FeS et S à travers la réaction (4.25). Il s'agit en effet d'un composé instable [109].



Cette décomposition n'aurait pas lieu en présence d'H₂ ou de CO, puisque dans ce cas, les réactions de désulfuration produisent directement du FeS. Cela expliquerait pourquoi ce phénomène n'est pas évoqué dans les publications citées. En effet, les auteurs travaillent essentiellement en présence de ces deux composés gazeux.

Ainsi, à 600°C le soufre se retrouve à l'état vapeur dans le flux de gaz. En revanche, à 400°C il est à l'état liquide ($T_{\text{fusion}} = 115,2^{\circ}\text{C}$) dans le lit de Bauxaline[®]. Cela peut alors limiter l'accès aux sites actifs et apporterait une explication supplémentaire aux faibles capacités de traitement mesurées.

Pour éclairer ce phénomène et essayer de quantifier la masse évaporée, un test spécifique a été mené. Il est présenté ci-après.

4.3.3 Etude de la production de soufre élémentaire

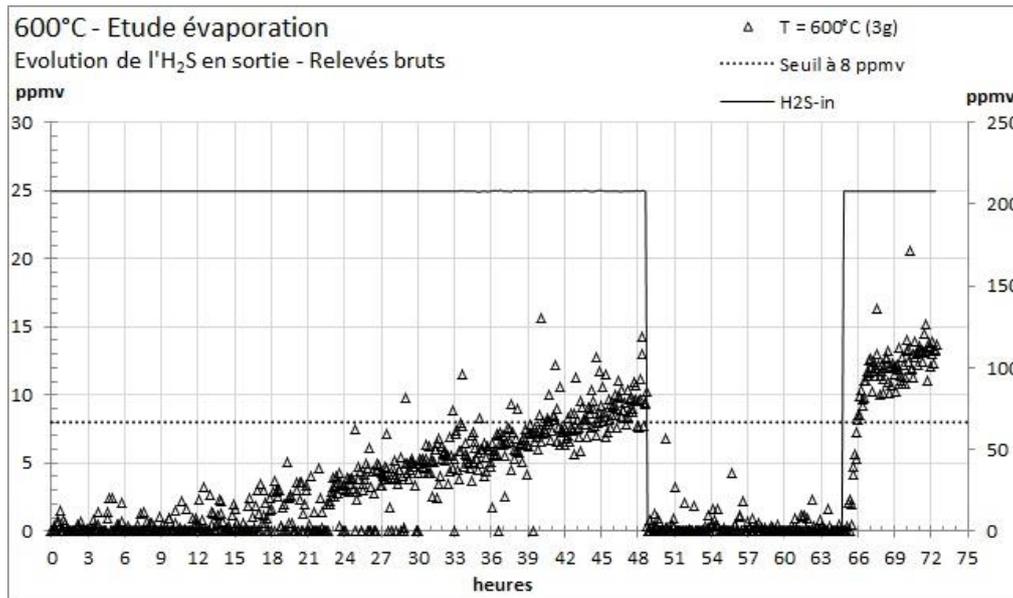
Il s'agit ici de reproduire le test à 600°C avec 3 g de Bauxaline[®], en pesant le filtre et la canalisation en sortie avant et après l'essai. Le but est d'estimer la masse de soufre solide collectée. Pour ces essais, une autre bouteille de N₂/H₂S a été utilisée et contient 800 ppmv de H₂S. Pour assurer un réglage stable des débitmètres, la concentration en entrée a été augmentée à 208 ppmv.

Comme on peut le constater sur la figure 4-13-A, la courbe de percée offre une tendance similaire à l'essai précédent. Une fois la concentration de 8 ppmv atteinte le débit d'H₂S a été stoppé pendant 16h. Dès lors, la teneur en sortie est retombée logiquement à zéro. La figure 4-13-B présente un zoom sur la période de réintroduction de l'H₂S. On remarque un délai de presque 2h avant que la concentration en sortie ne retrouve le niveau qu'elle avait avant la coupure en H₂S. Cela signifie que la Bauxaline[®] a retrouvé de la capacité de traitement. Or, il n'a pas été introduit d'oxygène entre temps. On peut penser alors que l'H₂S réagit avec le FeS, issu de la décomposition du Fe₂S₃, selon la réaction suivante :

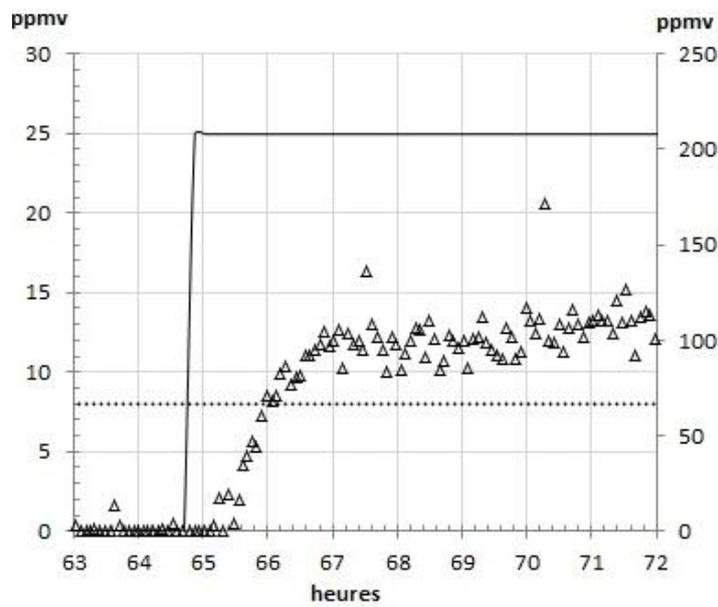


Cette réaction a notamment lieu dans l'activité volcanique pour former des roches de la famille de la Pyrite (FeS₂) [110].

Aussi, il a été constaté à l'issue de l'essai que les grains de Bauxaline[®] ont totalement noircis, alors qu'à 400°C, une partie avait gardé sa couleur rougeâtre (figure 4-14).



A)



B)

Figure 4-13 : A) Courbe de percée brute obtenue pour 3 g de Bauxaline® à 600°C avec un débit de gaz de 500 ml.min⁻¹ constitué de N₂ et d'H₂S à 200 ppmv avec un arrêt de l'injection d'H₂S au bout de 48h pendant environ 16h; B) Zoom sur la période de réinjection de l'H₂S

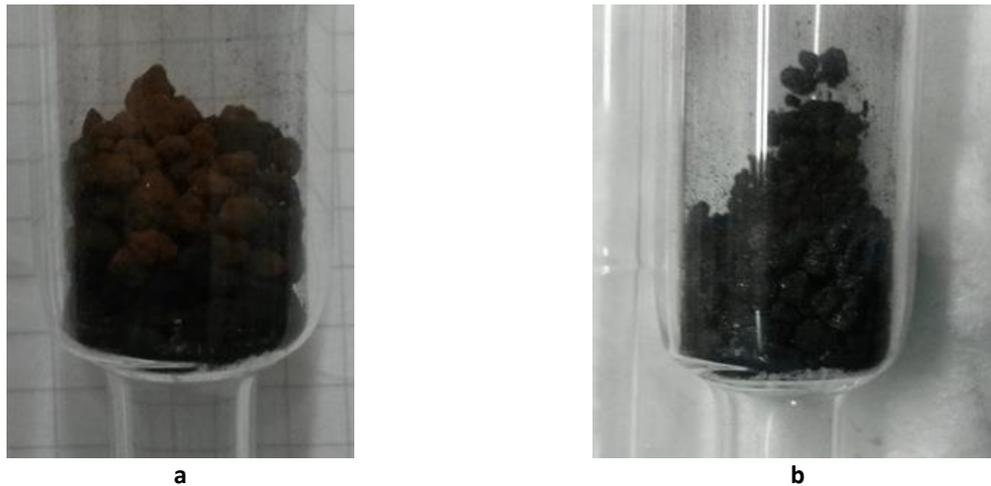


Figure 4-14 : Bauxaline® après désulfuration à a) 400°C et b) 600°C

Le tableau 4-8 présente le bilan matière réalisé suite à la pesée du soufre collecté en sortie. On suppose que le soufre contenu initialement dans la Bauxaline® n'intervient pas. Il a été collecté environ 45 mg, soit 10% de la masse injectée sur la durée totale de l'essai. En émettant l'hypothèse que cette quantité reflète une vitesse de décomposition constante du Fe₂S₃ en FeS et S, il est possible de corriger la capacité de traitement mesurée à 8 ppmv. On obtient ainsi une valeur réelle de l'ordre de 100 g_s.kg⁻¹, soit une efficacité de 27%. Il s'agit là d'un résultat fort intéressant comparé à ceux obtenus par Y.-H. Lin et al. [96] ou Tzu-Hsing Ko et al. [105], qui offre des perspectives de développement prometteuses.

Tableau 4-8 : Bilan matière et correction de la capacité de traitement en tenant compte du soufre produit en sortie pour l'essai à 600°C avec 3 g de Bauxaline® et 208 ppmv d'H₂S en entrée

Bilan matière		
Durée totale de l'essai	72,43	h
Durée d'arrêt de l'injection d'H ₂ S	16,07	h
Masse de soufre injectée	454,8	mg
Masse de soufre solide pesée en sortie	45,7	mg
Masse de soufre sortie sous H ₂ S	9,9	mg
Masse de soufre traitée par la Bauxaline®	399,1	mg
Taux de soufre solide produit en sortie	10%	
Estimation à la percée à 8 ppmv		
Temps de percée à 8 ppmv	Tp _{8ppmv}	105,5 h
Capacité apparente (méthode directe)	CT _{dtp8} ^S	113,5 g _s .kg ⁻¹
Masse de soufre injectée		340,55 mg
Masse de soufre solide produit en sortie		34,05 mg
Masse de soufre réellement piégée		306,5 mg
Capacité de traitement corrigée (méthode directe)	CT_{dtp8}^S	102 g_s.kg⁻¹
Efficacité corrigée	Eff	27 %

4.3.4 Influence du temps de séjour

La figure 4-15-A présente l'évolution de courbes de percée obtenues à 400°C pour 3 g, 5 g et 8 g de Bauxaline[®], soit des temps de séjour respectifs de 0,4s, 0,7s et 1,1s. Pour permettre de comparer les courbes, l'échelle de temps est dimensionnée sur un temps t°_{sat} . Ce dernier correspond à la durée nécessaire pour arriver à la saturation, d'après la capacité maximale théorique :

$$t^{\circ}_{sat} = \frac{m_{mat} \cdot CT_{th}^S}{\dot{m}_S} \quad (4.27)$$

avec, CT_{th}^S capacité de traitement théorique à la saturation en gs/kg_{mat}
 \dot{m}_S débit massique d'H₂S en g.s⁻¹
 m_{mat} masse de matériau dans la colonne en kg

A 400°C, on constate clairement qu'un temps de séjour de 0,4s et un rapport h/D de 0,7 ne sont pas suffisants pour permettre une désulfuration efficace. L'augmentation de ces deux facteurs a une influence très positive. Les résultats, détaillés dans le tableau 4-9, montrent que l'augmentation du temps de séjour de 0,4 à 0,7s, soit seulement 0,3s supplémentaire, multiplie par dix la capacité de traitement. Il semble donc que les faibles performances observées à 400°C avec 3 g de Bauxaline[®] soient fortement liées aux cinétiques de réaction. En effet, à 600°C les capacités de traitement étaient plus élevées alors que le temps de séjour était le même. On peut donc dire que la baisse de la température diminue les vitesses de réaction. Ces dernières nécessitent alors, à 400°C, des temps de séjour plus long. Aussi, l'effet négatif de la présence éventuelle de soufre liquide, supposée dans la partie 4.3.2, semble négligeable.

Entre 0,7 s et 1,1 s la capacité de traitement à 8 ppmv augmente de 45% passant de 87 gs.kg⁻¹ à 121 gs.kg⁻¹ soit une efficacité de 32,8%. La Bauxaline[®] offre des performances très honorables qui confirment l'intérêt de l'employer pour éliminer l'H₂S du gaz de synthèse. Elle peut aussi être utilisée pour d'autres applications de désulfuration nécessitant des hautes températures.

L'estimation à 1 ppmv, à partir des courbes de tendance, donne une capacité de traitement de l'ordre de 70 gs.kg⁻¹ pour un temps de séjour de 1,1 s et un rapport h/D de 1,9.

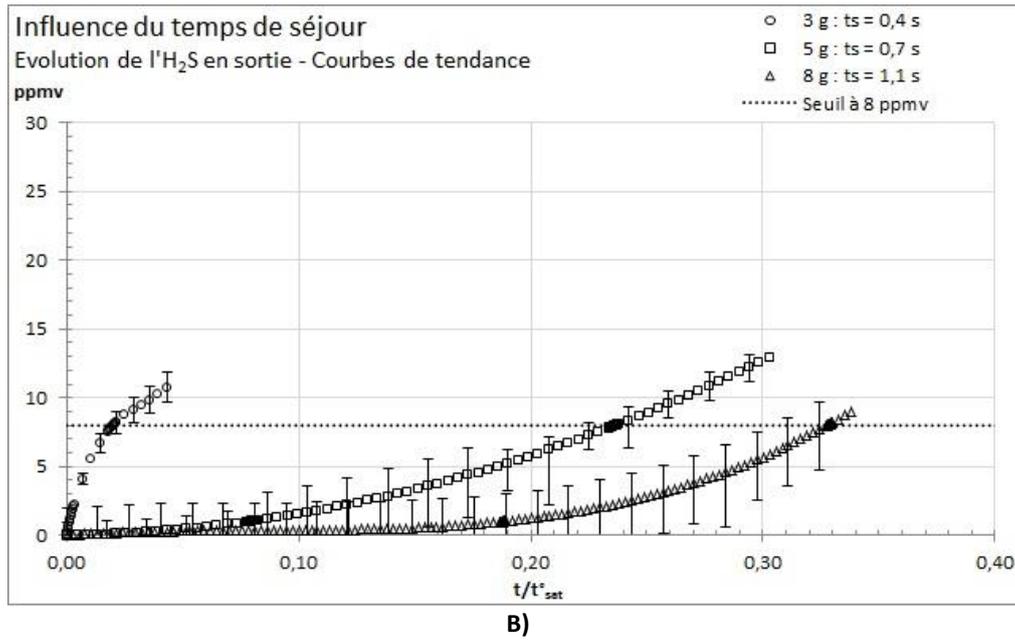


Figure 4-15 Evolution des courbes de percées obtenues à 400°C pour 3, 5 et 8 g de Bauxaline® avec un débit de gaz de 500 ml.min⁻¹ constitué de N₂ et d'H₂S à 200 ppmv

Tableau 4-9 : Temps de percée et capacités de traitement obtenues à 400°C pour 3, 5 et 8 g de Bauxaline® avec un débit de gaz de 500 ml.min⁻¹ constitué de N₂ et d'H₂S à 200 ppmv

Masse Bauxaline® <i>g</i>	Temps séjour <i>s</i>	h/D	Tp _{8ppmv}	CT _{d_{tp8}} ^S <i>g_s.kg⁻¹</i>	CT _{i_{tp8}} ^S <i>g_s.kg⁻¹</i>	Eff	Tp _{1 ppmv} <i>min</i>	CT _{d_{tp1}} ^S <i>g_s.kg⁻¹</i>
3	0,4	0,7	2h51	7,7	7,3	2,1%	15	0,7
5	0,7	1,2	54h54	88,6	87,3	23,8%	1104	29,7
8	1,1	1,9	121h18	122,3	121,2	32,8%	4170	70,1

4.4 Approche industrielle

On se propose ici, de compléter cette étude par le dimensionnement de deux colonnes de traitement sur la base des résultats expérimentaux obtenus. La première sera adaptée à la taille de l'unité pilote de gazéification. La deuxième correspondra à une unité industrielle de 50 kWe associée à une pile SOFC.

L'objectif est de déterminer les spécifications de la colonne suivantes:

- hauteur,
- diamètre,
- masse de Bauxaline[®],
- durée de vie du matériau pour assurer une teneur en H₂S inférieure à 1 ppmv.

4.4.1 Données d'entrée

4.4.1.1 Procédé de désulfuration

La température de désulfuration est fixée à 400°C pour laquelle il a été estimé une capacité de traitement de 70 g_s.kg⁻¹ à une percée de 1 ppmv d'H₂S. On suppose pour le dimensionnement que cette capacité reste inchangée en présence d'H₂, CO et CO₂ dans les proportions du celles du syngas produit. On fixe un rapport h/D égale à 2 conformément aux résultats obtenus avec 8 g de Bauxaline[®]. La masse volumique de cette dernière est de 900 kg.m⁻³.

4.4.1.2 Unité pilote de gazéification

La partie 2.3.3 du chapitre 2 a permis de déterminer la puissance maximale admissible en entrée par l'unité de gazéification à 50 kWth. Cette limitation est liée essentiellement à la capacité d'injection d'air. Ainsi, avec un facteur d'air bas égal à 0,26, le débit de syngas est d'environ 20 m³.h⁻¹ à 20°C, soit 45,7 m³.h⁻¹ à 400°C. D'après les analyses menées sur la biomasse (plaquettes de bois et granulés de bois) et sur le gaz produit, on estime la teneur maximale en H₂S dans le gaz à 50 ppmv.

4.4.1.3 Unité industrielle de 50 kWe

Pour obtenir 50 kWe, la puissance contenue dans le gaz de synthèse doit être de 125 kW. On considère ici un rendement électrique de la pile SOFC à 40%. Le PCI du gaz est estimé à 4,6 MJ.Nm⁻³. Cela correspond à une composition moyenne de 20%_{vol} d'H₂, 20%_{vol} de CO et 1%_{vol} de CH₄. Le débit de gaz ainsi obtenu est de 98 m³.h⁻¹ à 20°C soit 226,3 m³.h⁻¹ à 400°C. On suppose à nouveau que la teneur maximale en H₂S dans le gaz est de 50 ppmv.

4.4.1.4 Synthèse

Le tableau ci-dessous synthétise l'ensemble des données évoquées précédemment et nécessaires au dimensionnement des deux colonnes de désulfuration.

Tableau 4-10 : Données pour le dimensionnement de la colonne de désulfuration

Procédé de désulfuration		
Température de désulfuration	T	400 °C
Capacité de traitement à 1 ppmv	CT _{1ppm}	70 gs.kg ⁻¹
Masse volumique de la Bauxaline®	ρ _{baux}	900 kg.m ⁻³
Rapport h/D	k	2
Unité pilote de gazéification		
Débit de syngas (<i>calculé à 20°C</i>)	QV _{20°C_syngas}	20 m ³ .h ⁻¹
Masse volumique à 20°C	ρ _{20°C_gaz}	1,37 kg.m ⁻³
Masse volumique à 400°C	ρ _{400°C_gaz}	0,60 kg.m ⁻³
Débit de syngas (<i>calculé à 400°C</i>)	QV _{400°C_syngas}	45,7 m ³ .h ⁻¹
Teneur volumique en H ₂ S dans le gaz	γ _{H₂S}	50 ppmv
Unité de 50 kWe		
Rendement électrique SOFC	η _{SOFC}	40%
Puissance syngas nécessaire	P _{syngas}	125 kW
PCI syngas		4,6 MJ.m ⁻³
Débit de syngas (<i>calculé à 20°C</i>)	QV _{20°C_syngas}	98 m ³ .h ⁻¹
Masse volumique à 20°C	ρ _{20°C_gaz}	1,27 kg.m ⁻³
Masse volumique à 400°C	ρ _{400°C_gaz}	0,55 kg.m ⁻³
Débit de syngas (<i>calculé à 400°C</i>)	QV _{400°C_syngas}	226,3 m ³ .h ⁻¹
Teneur volumique en H ₂ S dans le gaz	γ _{H₂S}	50 ppmv

4.4.2 Définition des relations

On décrit dans cette partie la façon dont les dimensions utiles de la colonne (hauteur, diamètre), la masse de Bauxaline® nécessaire et la durée de vie sont calculées.

4.4.2.1 Hauteur utile et diamètre de la colonne

La hauteur utile correspond à la hauteur de matériau de traitement nécessaire pour atteindre le temps de séjour recherché. Elle est définie par la relation suivante :

$$h = \sqrt[3]{\frac{4 \cdot k^2 \cdot t_{\text{séjour}} \cdot Q_{\text{gaz}}^T}{\pi}} \quad (4.28)$$

avec, h hauteur de la colonne en m
 k rapport h/D
 $t_{\text{séjour}}$ temps de séjour en secondes
 Q_{gaz}^T débit volumique des gaz $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température de désulfuration

Pour déterminer le diamètre, il suffit de diviser la hauteur calculée par le facteur k imposé.

4.4.2.2 Masse de Bauxaline®

La relation suivante permet de déterminer la masse de Bauxaline® nécessaire pour assurer le temps de séjour recherché selon le débit volumique de gaz.

$$m_{\text{Baux}} = \rho_{\text{Baux}} \cdot t_{\text{séjour}} \cdot Q_{\text{gaz}}^T \quad (4.29)$$

avec, m_{Baux} masse de Bauxaline® dans la colonne en kg
 ρ_{Baux} masse volumique de Bauxaline® en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
 $t_{\text{séjour}}$ temps de séjour en secondes
 Q_{gaz}^T débit volumique des gaz $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ à la température de désulfuration

4.4.2.3 Durée de vie du matériau de traitement

La durée de vie du matériau permet d'estimer le temps au bout duquel la concentration en sortie est susceptible de dépasser 1 ppmv. Une fois cette durée atteinte la Bauxaline® devra être remplacée ou régénérée. Elle est définie par la relation suivante :

$$d_{\text{vie}} = \frac{\rho_{\text{Baux}} \cdot t_{\text{séjour}} \cdot CT_{1\text{ppm}}^S \cdot V_m^T}{M_S \cdot Y_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (4.30)$$

avec,

d_{vie}	durée de vie en secondes
ρ_{Baux}	masse volumique de la Bauxaline® en kg.m ⁻³
$t_{\text{séjour}}$	temps de séjour en secondes
$CT_{1\text{ppm}}^S$	capacité de traitement à la percée de 1 ppmv
V_m^T	volume molaire à la température de désulfuration
M_S	masse molaire du soufre en g.mol ⁻¹
$Y_{\text{H}_2\text{S}}$	concentration molaire en H ₂ S dans le gaz

4.4.3 Résultats de dimensionnement

Le tableau 4-11 présente les résultats de dimensionnement obtenus pour différents temps de séjour allant 1 à 3 s.

On constate que l'encombrement de la colonne et la masse de Bauxaline® sont acceptables et bien adaptés à l'échelle de l'installation correspondante. Les valeurs obtenues ne sont pas aberrantes et justifient, une nouvelle fois, l'intérêt d'employer ce coproduit industriel pour la désulfuration à haute température.

Dans l'optique d'un fonctionnement 24h/24 d'une unité industrielle, la fréquence de renouvellement de la Bauxaline® peut paraître élevée. Pour éviter un arrêt complet de l'installation on pourrait placer deux colonnes en parallèle. Cela permettrait de basculer sur l'une pendant que le matériau de l'autre soit remplacé ou régénéré.

Tableau 4-11 : Résultats de dimensionnement de la colonne selon différents temps de séjour

Temps de séjour (s)	Unité pilote			Unité de 50 kWe		
	1	2	3	1	2	3
Hauteur (mm)	401,4	505,7	578,9	684,1	861,9	986,6
Diamètre (mm)	200,7	252,8	289,4	342,0	431,0	493,3
Masse de Bauxaline® (kg)	11,4	22,9	34,3	56,6	113,2	169,7
Durée de vie (h)	604	1208	1812	604	1208	1812
Durée de vie (jours)	25	50	75	25	50	75

4.5 Conclusion

Cette étude expérimentale a permis de valider l'utilisation de la Bauxaline[®] pour la désulfuration à haute température. Les essais de traitement ont été menés uniquement avec du N₂ à 400°C et 600°C et différents temps de séjour, pour évaluer l'influence de ces deux paramètres. Une étude à vide sur la réactivité de l'H₂S avec H₂, CO et CO₂ a également été menée. Les résultats ont montré que la Bauxaline[®], coproduit industriel, offre des performances élevées comparées aux matériaux de traitement de composition proche. Il a été possible de réduire une concentration en H₂S de 200 ppmv à moins de 8 ppmv pendant plusieurs heures.

Le temps de séjour et le rapport hauteur sur diamètre ont une influence significative sur la capacité de traitement. En effet, ces facteurs doivent être suffisamment élevés pour laisser le temps aux réactions de s'établir complètement. Les cinétiques de réaction dépendent aussi de la température.

A 400°C, avec un temps de séjour de 0,7s et un rapport h/D de 1,2, il a été obtenu une capacité de traitement de 87 gs.kg⁻¹. Pour un temps de séjour de 0,4s, la capacité a été divisée par dix. L'augmentation du temps de séjour à 1,1s pour rapport h/D de 1,9 a permis d'atteindre 121 gs.kg⁻¹, soit 32,8% de la capacité théorique maximale. En extrapolant ce dernier résultat à une percée 1 ppmv, on estime la capacité de traitement à 70 gs.kg⁻¹.

A 600°C, il a été observé au cours des essais, un dépôt de soufre solide dans les canalisations et dans le filtre en sortie du four. L'hypothèse avancée pour expliquer ce phénomène repose sur la décomposition du Fe₂S₃ en FeS et S. Ce composé est produit par la réaction de désulfuration qui convertit le Fe₂O₃ en Fe₂S₃ en l'absence d'H₂ ou de CO dans le gaz. La production de soufre à l'état vapeur a été évaluée à 10% de la quantité de soufre entrante sous forme d'H₂S. Ainsi à 600°C et avec un temps de séjour de seulement 0,4s, la capacité de traitement à la percée de 8 ppmv a été estimée à 100 gs.kg⁻¹.

D'un côté, la présence d'H₂ et CO évite théoriquement la formation de Fe₂S₃. Ce dernier composé étant instable, il pourrait libérer du soufre à l'état liquide ou vapeur selon la température. Or, à l'état vapeur, le soufre peut être néfaste pour le fonctionnement de la SOFC. A l'état liquide, il peut bloquer l'accès aux sites actifs nécessaires aux réactions entre l'H₂S et les oxydes métalliques.

Par ailleurs, les tests à vide menés sur la réactivité de H₂S avec H₂, CO et CO₂, appuyés par l'étude bibliographique, montrent qu'une augmentation de la concentration d'H₂ et de CO₂ peut avoir un impact négatif sur la désulfuration. La présence de CO garderait un impact positif. Par ailleurs, avec l'augmentation de la température, le CO et le CO₂ peuvent induire la production de COS également néfaste pour la pile SOFC.

Les proportions entre ces composés dans le gaz de synthèse sont constantes et dépassent rarement 25%_{vol}. Ainsi, une fois établis, les mécanismes réactionnels devraient s'équilibrer et rester assez stables pour une unité industrielle.

D'après les informations expérimentales et bibliographiques recueillies au cours de cette étude, il semble que 400°C soit la température de désulfuration la plus sécurisante pour la cellule SOFC. En effet, elle évite les problématiques suivantes :

- présence de soufre à l'état vapeur ($T_{\text{vap}} = 444^{\circ}\text{C}$) dans le gaz,
- risques de production de COS en présence de CO et CO₂
- réduction du Fe₂O₃ en FeO favorisée avec la température en présence d'H₂ et de CO et qui diminue la capacité de traitement.

Du point de vue efficacité thermique globale, 400°C apparaît comme une température encore acceptable. En effet, dans notre cas le syngas sort du réacteur de gazéification entre 500 et 600°C. Le refroidissement de celui-ci à 400°C peut être réalisé en réchauffant l'air de gazéification. Un calcul rapide permet d'estimer la température de l'air préchauffé entre 200 et 350°C pour une efficacité d'échange variant de 50 à 90%.

Les possibilités réactionnelles sont multiples et dépendent des conditions opératoires. L'étude menée dans le cadre de cette thèse ne permet pas, en l'état, de conclure précisément sur les réactions réellement établies. Des tests complémentaires avec différentes compositions d'H₂, CO et CO₂, ainsi que des analyses élémentaires sur le matériau en sortie, seraient nécessaires. Cependant, la faisabilité d'employer la Bauxaline® pour la désulfuration à haute température a été prouvée avec des performances très prometteuses. Cela offre au passage une seconde vie à ce résidu industriel. En effet, au-delà de l'application visée ici, la Bauxaline® pourrait parfaitement être utilisée pour la désulfuration à plus grande échelle, associée aux installations de combustion/gazéification du charbon par exemple.

Conclusion générale et perspectives

L'association de la gazéification de la biomasse avec la pile SOFC est une solution pour répondre aux enjeux énergétiques de notre époque. Guidés par une vision d'ensemble de la chaîne de valorisation, les travaux menés au cours de ce doctorat ont mis en avant la faisabilité et les intérêts de cette solution, tout en s'efforçant d'identifier les problématiques et les axes de recherches pour le succès de son développement futur.

.....

Dans l'optique d'un développement industriel, les travaux réalisés ont abouti à la construction d'une unité pilote de gazéification selon le concept breveté par S3D. Les essais de mise au point du procédé ont permis de valider son fonctionnement ainsi qu'un certain nombre de points clefs. Une composition de gaz régulière a été obtenue sur un régime stabilisé de 3h avec, en moyenne, 14%_{vol} de CO, 15%_{vol} d'H₂, 20%_{vol} de CO₂, 1%_{vol} de CH₄ et 49%_{vol} de N₂ pour 10 kg.h⁻¹ de granulés de bois.

De fortes interactions ont été mises en évidence entre les zones de pyrolyse, d'oxydation et de réduction. S'il apparaît que la réaction de pyrolyse se réalise correctement à 500°C, la zone de réduction peine à atteindre une température suffisamment élevée (< 900°C) pour obtenir l'efficacité de gazéification recherchée. De nombreuses améliorations ont été proposées et peuvent pour certaines être facilement mises en place. La multiplication des essais et l'expérience acquise au cours de ces travaux serviront à la poursuite du développement qui permettra la réalisation d'un réacteur performant.

La concentration en goudrons, mesurée sur les gaz en sortie du réacteur entre 100 et 200 mg.m⁻³, démontre tout l'intérêt du design interne. L'optimisation du fonctionnement, visant à une augmentation de la température dans la zone d'oxydation/réduction, ne pourra que favoriser des valeurs encore plus faibles de teneur en goudrons. D'après les premières études portant sur le sujet, les piles SOFC semblent être en mesure de tolérer la présence de plusieurs centaines de mg.Nm⁻³ de goudrons. Il apparaît donc plus pertinent de travailler sur les conditions opératoires et sur les matériaux d'anode favorisant un reformage interne de ces hydrocarbures, plutôt que sur un système d'élimination dans l'unité de traitement du gaz. En effet, cela diminuerait la complexité des procédés gazéification/SOFC et faciliterait leur développement pour les unités de petites et moyennes puissances.

La teneur en H₂S dans le gaz a été mesurée inférieure à 50 ppmv avec des plaquettes forestières. Cette valeur dépend logiquement de la concentration en soufre de la biomasse en entrée mais aussi de la température de gazéification. Un compromis devra probablement être trouvé entre l'efficacité énergétique du procédé, qui nécessite des températures élevées, et une faible concentration en H₂S dans le gaz qui serait, d'après la littérature, plutôt favorisée par l'abaissement de la température.

.....

Le fonctionnement de cellules SOFC, alimentées avec des gaz similaires à ceux issus de la gazéification de la biomasse, a été prouvé. Les cellules testées sont à anode support et constituées de matériaux courants : la cathode est un composite GDC/LSC, l'électrolyte est en zircone stabilisé à l'Yttrium (YSZ) et l'anode est un cermet nickel/YSZ. L'influence de chaque gaz a été étudiée, à l'aide des courbes de polarisation ($U=f(I)$) et des mesures de résistances internes par la méthode de spectroscopie d'impédance complexe.

La réaction électrochimique d'oxydation du CO s'opère avec une cinétique plus lente que celle d'oxydation de l'H₂. Cependant, en dessous de 800°C, la présence de CO n'est pas pénalisante. En effet, ce dernier réagit avec la vapeur d'eau produite pour former de l'H₂ selon la réaction de « Water Gas Shift » ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$). La présence de CO₂ atténue ces phénomènes en modifiant l'équilibre de la « Water Gas Shift » et le potentiel électrochimique du couple CO₂/CO. Pour un mélange s'approchant du gaz issu de l'unité pilote de gazéification, c'est-à-dire 15%_{vol} d'H₂, 15%_{vol} de CO et 10%_{vol} de CO₂, une puissance de 400 mW.cm⁻² a été obtenue entre 750 et 850°C. Cela correspond à un rendement électrique de 40% pour un rendement faradique avoisinant les 85%. Ces résultats, comparables à ceux obtenus avec 30%_{vol} d'H₂ et 70%_{vol} de N₂, sont prometteurs car le montage et les matériaux de cellule peuvent être améliorés. A titre de comparaison, les meilleurs moteurs à gaz industriels actuels atteignent tout juste ces niveaux de rendement.

Selon sa teneur dans le gaz de synthèse, le méthane peut représenter une part conséquente du potentiel énergétique. De par la taille de la molécule et ses propriétés, il est préférable de convertir le CH₄ en CO et H₂ pour faciliter les réactions électrochimiques à l'anode. Vu son niveau de concentration dans le gaz de synthèse, généralement inférieur à 5%_{vol}, le reformage interne ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$) doit avoir lieu.

Par ailleurs, la teneur en CH₄ est une image du taux de goudrons dans le gaz. Produit essentiellement lors de la pyrolyse avec les autres hydrocarbures, il est censé être converti

en CO₂ et H₂O lors de la phase d'oxydation. Ainsi, l'optimisation du réacteur pour diminuer le taux de goudrons dans le gaz induit également une diminution de la teneur en CH₄, au profit de concentrations en CO et H₂ plus élevées.

L'HCl, composé possiblement présent dans le gaz selon la teneur en chlore initiale de la biomasse, ne conduit pas à une dégradation visible du fonctionnement de la SOFC d'après les résultats obtenus.

En revanche, et comme attendu, l'influence négative de l'H₂S sur les performances de la cellule a été confirmée. Les tests de longue durée réalisés à 750°C avec 1 et 2 ppmv d'H₂S ont mis en évidence une dégradation progressive de 20%, suivie d'une stabilisation de la puissance délivrée. La température de fonctionnement de la pile semble aussi avoir une influence sur les phénomènes de sulfuration de l'anode. Plus elle est basse et plus ces derniers deviennent importants. Deux stratégies complémentaires peuvent être envisagées pour solutionner le problème relatif à l'H₂S pour notre application :

- améliorer la tolérance des matériaux d'anode, en incluant des métaux tel que le cuivre par exemple,
- éliminer l'H₂S en amont par un traitement à haute température robuste et peu onéreux.

Il ressort de ces travaux expérimentaux, des axes de recherches pour le développement de cellules SOFC et notamment de matériaux d'anode, visant à être associées avec la gazéification de la biomasse :

- développer des matériaux d'anode tolérants à la présence d'une dizaine de ppmv d'H₂S,
- améliorer les propriétés catalytiques envers la réaction d'oxydation du CO, particulièrement si la cellule doit fonctionner à faible courant,
- augmenter la conductivité de l'électrolyte dans les températures inférieures à 800°C pour diminuer la résistance de la cellule sous courant.

.....

Pour compléter ces travaux de thèse, une solution d'élimination de l' H_2S à haute température a été explorée. Il s'agit d'une méthode, basée sur des mécanismes de transfert-réactions entre le gaz et un matériau réactif, capable de supporter des températures comprises entre 400 et 800°C. Cette gamme de températures a été choisie pour améliorer l'efficacité énergétique globale de la chaîne de valorisation et empêcher la condensation problématique des goudrons.

La Bauxaline[®] est le matériau réactif qui a été choisi pour cette application. Il s'agit d'un coproduit industriel de l'extraction de l'alumine par le procédé Bayer et produit à grande échelle. Peu coûteux, il est principalement employé en remblais et comblement. Sa teneur en oxydes de fer, proche de 50%, lui offre une réactivité élevée avec l' H_2S qui a été mise en évidence par les résultats obtenus au cours de cette étude.

Les essais de traitement ont été menés avec un gaz constitué de N_2 et 200 ppmv d' H_2S . A 400°C, la concentration d' H_2S en sortie a été maintenue inférieure à 8 ppmv pendant plusieurs heures. La capacité de traitement, lorsque la concentration en sortie atteint 8 ppmv, est évaluée entre 87 et 121 $\text{g}_\text{s}.\text{kg}^{-1}$ pour des temps de séjour respectifs de 0,4 et 1,1s qui dépendent de la masse de Bauxaline[®] introduite dans la colonne. Pour une concentration en sortie de 1 ppmv, la capacité de traitement est estimée à 70 $\text{g}_\text{s}.\text{kg}^{-1}$.

A 600°C, il a été observé la formation de soufre élémentaire qui, à cette température, se trouve à l'état vapeur. Ce phénomène semblerait provenir de la décomposition du Fe_2S_3 en FeS et S , qui théoriquement ne pourrait avoir lieu en présence d' H_2 et CO . Par ailleurs, l'augmentation de la température augmente la cinétique des réactions puisque la capacité de traitement, obtenue avec un temps de séjour de seulement 0,4s, est estimée à 100 $\text{g}_\text{s}.\text{kg}^{-1}$ pour une concentration d' H_2S en sortie de 8 ppmv.

Une forte réactivité entre l' H_2S et le CO_2 , accentuée par l'augmentation de la température, a été mise en évidence à travers des essais sans matériau réactif. La production de COS est l'hypothèse la plus probable et, d'après la littérature, ce composé serait également néfaste pour la pile SOFC.

Ces résultats ont permis d'établir le dimensionnement d'une colonne de traitement industrielle. En imposant un temps de séjour sécuritaire de 2s à 400°C, la masse de Bauxaline[®] nécessaire pour éliminer une concentration d' H_2S de 50 ppmv avec un débit de gaz correspondant à celui d'une unité de 50 kWe, est de l'ordre de 113 kg.

Le matériau devra être renouvelé tous les 50 jours de fonctionnement ce qui représente une consommation annuelle d'environ 700 kg de Bauxaline®. Même si le prix d'achat atteint la centaine d'euros la tonne, les charges de fonctionnement liées à ce consommable seront négligeables.

Malgré une capacité de traitement plus faible, il est préférable d'opérer l'élimination de l'H₂S à une température de 400°C afin d'éviter :

- la présence de soufre à l'état vapeur ($T_{vap} = 444^{\circ}C$) dans le gaz,
- les risques de production de COS en présence de CO et CO₂
- la réduction du Fe₂O₃ en FeO favorisée avec la température en présence d'H₂ et de CO et qui diminue la capacité de traitement.

.....

Pour conclure ces travaux de thèse on peut, d'ores et déjà, mener une réflexion sur la gestion des flux matières et énergétiques du procédé dans sa globalité. On propose ainsi le schéma de procédé présenté sur la figure ci-dessous.

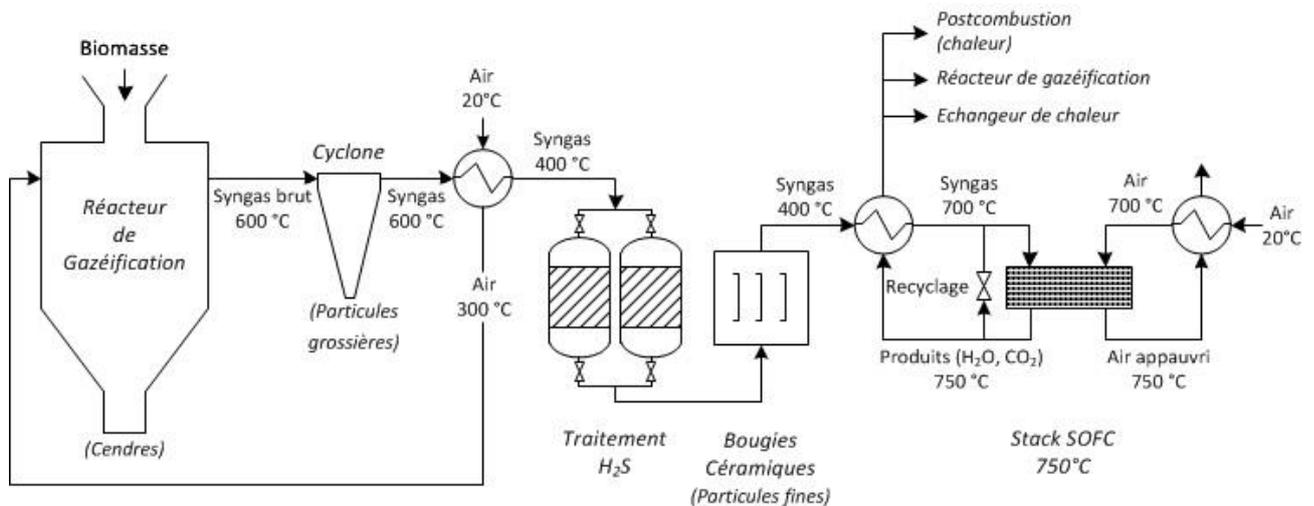


Schéma de procédé de l'association gazéification/SOFC

Le syngas brut, sortant du réacteur de gazéification à une température proche de 600°C, serait premièrement nettoyé de la majorité de ses particules par un cyclone. Ensuite, il serait refroidi à 400°C grâce à un échange thermique avec l'air de gazéification. Ce dernier serait ainsi préchauffé autour de 300°C, ce qui apporterait une solution pour accroître la température de gazéification.

L' H_2S présent dans le syngas serait ensuite éliminé par un traitement à 400°C utilisant de la Bauxaline®. Deux colonnes en parallèle sont proposées pour assurer le remplacement du matériau réactif sans interrompre le fonctionnement de l'installation.

Pour assurer une absence totale de particules fines dans le gaz, un filtre à bougies céramiques est placé juste après le traitement de l' H_2S . Ce type de filtre permet d'éliminer des particules de taille inférieure au micron.

Enfin, pour alimenter la pile SOFC, la température du syngas devra être rehaussée autour de 700°C . Pour cela, un échange thermique avec les produits de réactions en sortie du compartiment anodique est envisageable. Selon sa conception, cet échange peut être réalisé au sein du Stack lui-même.

Un recyclage des produits de réactions, constitués essentiellement de vapeur d'eau et de dioxyde de carbone, peut être prévu pour favoriser le reformage interne du méthane et des hydrocarbures (goudrons) présents dans le syngas. On constate également que ces produits de réactions, après avoir réchauffé le syngas, peuvent être valorisés :

- en postcombustion pour fournir de la chaleur (eau chaude, vapeur) si des combustibles résiduels (H_2 , CO) sont encore présents,
- vers le réacteur de gazéification en tant qu'agent oxydants pour augmenter la teneur en H_2 et en CO tout en diminuant la dilution au N_2 issu de l'air injecté,
- vers un échangeur thermique pour produire eau chaude ou vapeur car leur température serait proche de 500°C .

Les possibilités d'un point de vue procédé sont multiples et font de l'association gazéification/SOFC une solution d'avenir pour la production décentralisée d'électricité et de chaleur. Les choix seront guidés par les niveaux de complexités et d'investissements tolérés par l'application visée. On comprend très bien qu'une installation implantée sur une exploitation agricole ou dans le résidentiel devra être simple et autonome. A l'inverse, dans l'industrie agroalimentaire, qui dispose de moyens et de compétences en la matière, il sera possible d'orienter les unités vers des systèmes plus sophistiqués.

Références Bibliographiques

- [1] « Evaluation des ressources disponibles en France », FranceAgriMer, oct. 2012.
- [2] P. Lamarche, « Contribution à l'étude expérimentale et à la modélisation de la gazéification étagée de la biomasse en lit fixe », 235 pages, Thèse : Thermique Energétique, Ecole des Mines de Nantes, 2011.
- [3] L. Sarperi, « Développement d'une filière de production de bio-GNV à partir de biogaz agricole à l'échelle individuelle », Thèse : Energétique, Génie des procédés, Ecole des Mines de Nantes, 2014.
- [4] X. DEGLISE et A. DONNOT, « Bois énergie », *Tech. Ing. Nouv. Technol. Énerg. Renouvelables Stock.*, vol. base documentaire : TIB594DUO., n° ref. article : be8535, 2015.
- [5] R. W. Sidwell et W. G. Coors, « Large limits of electrical efficiency in hydrocarbon fueled SOFCs », *J. Power Sources*, vol. 143, n° 1–2, p. 166-172, avril 2005.
- [6] F. Mermoud, « Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu », 256 pages, Thèse : Energétique et Transfert, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2006.
- [7] L. Gerun, « Etude numérique et expérimentale de la valorisation énergétique de la biomasse par gazéification », 237 pages, Thèse : Thermique Energétique, Ecole des Mines de Nantes, 2007.
- [8] J. P. Tagutchou, « Gazéification du charbon de plaquettes forestières : Particule isolée et lit fixe continu », 242 pages, Thèse : Environnement, Energétique et Génie des procédés, Université de Perpignan, 2008.
- [9] L. Van de Steene et P. Girard, « Le point sur la gazéification de la biomasse », 2003.
- [10] F. Lettner, H. Timmerer, et P. Haselbacher, « Biomass gasification - State of the art description », Intelligent Energy Europe (IEE), Deliverable 8, 2007.
- [11] L. GERUN, « Installation de traitement des déchets carbonés innovante », *Tech. Ing. Innov. En Environ.*, vol. base documentaire : TIB517DUO., n° ref. article : in57, 2015.
- [12] E4Tech, « Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes », DECC-NNFCC-E4Tech, Final Report, 2009.
- [13] L. V. de Steene, « De la description fine de la gazeification en lit fixe a l'optimisation des procedes etages », 79 pages, HDR, Habilitation a diriger des recherches --, 2014.
- [14] F. BROUST, P. GIRARD, et L. VAN DE STEENE, « Biocarburants de seconde génération et bioraffinerie », *Tech. Ing. Innov. En Nouv. Énerg.*, vol. base documentaire : TIB503DUO., n° ref. article : re110, 2013.
- [15] T. Alleau, « Fiches AFHYPAC série 5.2 ». Association AFHYPAC, 2014.
- [16] « FCT - Fuel Cell Technologies - SOFC ». [En ligne]. Disponible sur: <http://www.fuelcelltoday.com/technologies/sofc>. [Consulté le: 08-févr-2016].
- [17] « WebBook de Chimie NIST ». [En ligne]. Disponible sur: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Consulté le: 09-févr-2016].

- [18] F. Moser, « Développement de nouveaux matériaux d'anode pour pile à combustible à oxyde solide SOFC fonctionnant sous du gaz naturel », 314 pages, Thèse : Science des Matériaux, Université de Nantes, IMN Nantes, 2009.
- [19] G. Buvat, « Réalisation et performances d'une cellule de pile à combustible SOFC avec l'électrolyte $Ba_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ et la forme réduite amorphe de $La_{2.0}Mo_{2.0}O_{9.0}$ comme matériau d'anode », Thèse : Science des Matériaux, Ecole polytechnique de l'université de Nantes, 2014.
- [20] « Electrochimie: Applications: les piles à combustible », *Université de Mons*. [En ligne]. Disponible sur: <https://moodle.umons.ac.be/mod/resource/view.php?id=5287>. [Consulté le: 16-févr-2016].
- [21] J. Ugartemendia, J. X. Ostolaza, et I. Zubia, « Operating Point Optimization of a Hydrogen Fueled Hybrid Solid Oxide Fuel Cell-Steam Turbine (SOFC-ST) Plant », *Energies*, vol. 6, n° 10, p. 5046-5068, sept. 2013.
- [22] H. Zhu et R. J. Kee, « Thermodynamics of SOFC efficiency and fuel utilization as functions of fuel mixtures and operating conditions », *J. Power Sources*, vol. 161, n° 2, p. 957-964, oct. 2006.
- [23] J. Milewski, « The influence of fuel composition on Solid Oxide Fuel Cell obtained by using the advanced mathematical model », n° 91, p. 179-185, 2011.
- [24] M. Letilly, *Mise en forme et évaluation des performances de cellules de piles à combustible SOFC à base de $Ba_{0.3}Ti_{0.7}O_{2.85}$ (BIT07)*. Nantes, 2010.
- [25] M. Letilly, O. Joubert, M.-T. Caldes, et A. Le Gal La Salle, « Tape casting fabrication, co-sintering and optimisation of anode/electrolyte assemblies for SOFC based on BIT07-Ni/BIT07 », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 5, p. 4346-4355, mars 2012.
- [26] J.-C. Grenier, J.-M. Bassat, et F. Mauvy, « 13 - Novel cathodes for solid oxide fuel cells », in *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*, Woodhead Publishing, 2012, p. 402-444.
- [27] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, et M. R. Somalu, « A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 51, p. 1-8, nov. 2015.
- [28] M. Liu et P. V. Aravind, « The fate of tars under solid oxide fuel cell conditions: A review », *Appl. Therm. Eng.*, vol. 70, n° 1, p. 687-693, sept. 2014.
- [29] E. Lorente, C. Berruero, M. Millan, et N. P. Brandon, « Effect of tar fractions from coal gasification on nickel–yttria stabilized zirconia and nickel–gadolinium doped ceria solid oxide fuel cell anode materials », *J. Power Sources*, vol. 242, p. 824-831, nov. 2013.
- [30] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M. D. Mat, et Y. Kaplan, « A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 56, p. 1101-1121, avril 2016.
- [31] Z. Ud Din et Z. A. Zainal, « Biomass integrated gasification–SOFC systems: Technology overview », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 53, p. 1356-1376, janv. 2016.
- [32] P. V. Aravind et W. de Jong, « Evaluation of high temperature gas cleaning options for biomass gasification product gas for Solid Oxide Fuel Cells », *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, n° 6, p. 737-764, déc. 2012.

- [33] P. Hofmann et al., « Integrating biomass gasification with solid oxide fuel cells: Effect of real product gas tars, fluctuations and particulates on Ni-GDC anode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, n° 11, p. 2834-2844, juin 2008.
- [34] J. Kuhn et O. Kesler, « Carbon deposition thresholds on nickel-based solid oxide fuel cell anodes I. Fuel utilization », *J. Power Sources*.
- [35] D. Singh et al., « Carbon deposition in an SOFC fueled by tar-laden biomass gas: a thermodynamic analysis », *J. Power Sources*, vol. 142, n° 1–2, p. 194-199, mars 2005.
- [36] J. Mermelstein, M. Millan, et N. Brandon, « The impact of steam and current density on carbon formation from biomass gasification tar on Ni/YSZ, and Ni/CGO solid oxide fuel cell anodes », *J. Power Sources*, vol. 195, n° 6, p. 1657-1666, mars 2010.
- [37] P. Hofmann et al., « Operation of solid oxide fuel cell on biomass product gas with tar levels >10 g Nm⁻³ », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 34, n° 22, p. 9203-9212, nov. 2009.
- [38] E. Lorente, M. Millan, et N. P. Brandon, « Use of gasification syngas in SOFC: Impact of real tar on anode materials », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, n° 8, p. 7271-7278, avril 2012.
- [39] P. V. Aravind, « Studies on High Efficiency Energy Systems Based on Biomass Gazification and Solide Oxide Fuel Cells with Ni/GDC Anodes », Thesis, Delft University Of Technology, The Netherlands, 2007.
- [40] T. Kim et al., « A study of carbon formation and prevention in hydrocarbon-fueled SOFC », *J. Power Sources*, vol. 155, n° 2, p. 231-238, avril 2006.
- [41] P. V. Aravind, J. P. Ouweltjes, N. Woudstra, et G. Rietveld, « Impact of Biomass-Derived Contaminants on SOFCs with Ni/Gadolinia-Doped Ceria Anodes », *The Electrochemical Society*, 2007.
- [42] M. Liu, M. G. Millan, P. V. Aravind, et N. Brandon, « Influence of Operating Conditions on Carbon Deposition in SOFCs Fuelled by Tar-Containing Biosyngas », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 158, n° 11, p. B1310-B1318, janv. 2011.
- [43] M. Liu, A. van der Kleij, A. H. M. Verkooijen, et P. V. Aravind, « An experimental study of the interaction between tar and SOFCs with Ni/GDC anodes », *Appl. Energy*, vol. 108, p. 149-157, août 2013.
- [44] T. Namioka, T. Naruse, et R. Yamane, « Behavior and mechanisms of Ni/ScSZ cermet anode deterioration by trace tar in wood gas in a solid oxide fuel cell », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, n° 9, p. 5581-5588, mai 2011.
- [45] M. Hauth, W. Lerch, K. König, et J. Karl, « Impact of naphthalene on the performance of SOFCs during operation with synthetic wood gas », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 17, p. 7144-7151, sept. 2011.
- [46] J. Mermelstein, M. Millan, et N. P. Brandon, « The interaction of biomass gasification syngas components with tar in a solid oxide fuel cell and operational conditions to mitigate carbon deposition on nickel-gadolinium doped ceria anodes », *J. Power Sources*, vol. 196, n° 11, p. 5027-5034, juin 2011.
- [47] O. Megret et L. Bequet, « POLLUANTS ET TECHNIQUES D'ABATTAGE DES GAZ DE SYNTHÈSE ISSUS DE PROCÉDES DE TRAITEMENT THERMIQUE DES DÉCHETS PAR GAZEIFICATION », Record, Rapport Final, 2011.

- [48] X. Meng, W. de Jong, R. Pal, et A. H. M. Verkooijen, « In bed and downstream hot gas desulphurization during solid fuel gasification: A review », *Fuel Process. Technol.*, vol. 91, n° 8, p. 964-981, août 2010.
- [49] D. K. Niakolas, « Sulfur poisoning of Ni-based anodes for Solid Oxide Fuel Cells in H/C-based fuels », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 486, p. 123-142, sept. 2014.
- [50] Z. Y. Vahc, C.-Y. Jung, et S. C. Yi, « Performance degradation of solid oxide fuel cells due to sulfur poisoning of the electrochemical reaction and internal reforming reaction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 30, p. 17275-17283, oct. 2014.
- [51] A. Norheim et al., « Experimental Studies on the Influence of H₂S on Solid Oxide Fuel Cell Performance at 800°C », *Energy Fuels*, vol. 21, n° 2, p. 1098-1101, mars 2007.
- [52] J. F. B. Rasmussen et A. Hagen, « The effect of H₂S on the performance of Ni-YSZ anodes in solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 191, n° 2, p. 534-541, juin 2009.
- [53] L. Aguilar et al., « A solid oxide fuel cell operating on hydrogen sulfide (H₂S) and sulfur-containing fuels », *J. Power Sources*, vol. 135, n° 1-2, p. 17-24, sept. 2004.
- [54] Y. Song, Q. Zhong, W. Tan, et C. Pan, « Effect of cobalt-sud6-δ for intermediate temperature symmetrical solid oxide fuel cells fed with H₂-H₂S », *Electrochimica Acta*.
- [55] M. R. Afshar et al., « Impregnation of La_{0.4}Ce_{0.6}O_{1.8} - La_{0.4}Sr_{0.6}TiO₃ as Solid Oxide Fuel Cell Anode in H₂S-containing Fuels », *J. Power Sources*.
- [56] A. Lima da Silva et N. C. Heck, « Oxide incorporation into Ni-based solid oxide fuel cell anodes for enhanced sulfur tolerance during operation on hydrogen or biogas fuels: A comprehensive thermodynamic study », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 5, p. 2334-2353, février 2015.
- [57] X. Xu, Y. Zhang, et Z. Yang, « Resistance to sulfur poisoning of Ni-based alloy with coinage (IB) metals », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 357, Part B, p. 1785-1791, décembre 2015.
- [58] S. Heidenreich, « Hot gas filtration – A review », *Fuel*, vol. 104, p. 83-94, février 2013.
- [59] P. N. Hutton, N. Patel, K. E. Martin, et D. Singh, « DEVELOPMENT AND TESTING OF A THERMALLY INTEGRATED SOFC-GASIFICATION SYSTEM FOR BIOMASS POWER GENERATION », University of North Dakota, Final Report, 2008.
- [60] D. Stanghelle et al., « A 5 kWel Solid Oxide Fuel Cell Stack Operating on Biomass Gasification Producer Gas: System Design and Results », p. 245-253, janv. 2007.
- [61] D. Stanghelle, « High temperature filtration of biomass combustion and gasification processes », 173 pages, Thèse : Energétique, Génie des procédés, Novergian Universerty of Science and Technology, 2008.
- [62] N. Frank, M. Saule, et J. Karl, « Biocellus Project Summary ». 02-janv-2008.
- [63] L. Rabou, R. Van Leijenhorst, et J. Hazewinkel, « High efficiency power production from biomass and waste », Energy Research Center of Netherlands, ECN-E-08-086, 2008.
- [64] « European Commission : CORDIS : Projects & Results Service : Final Report Summary - UNIQUE (Integration of particulate abatement, removal of trace elements and tar reforming in one biomass steam gasification reactor yielding high purity syngas ...) ». [En ligne]. Disponible sur: http://cordis.europa.eu/result/rcn/55532_en.html. [Consulté le: 29-févr-2016].

- [65] F. P. Nagel et al., « Biomass integrated gasification fuel cell systems–Concept development and experimental results », *Biomass Bioenergy*, vol. 35, n° 1, p. 354-362, janv. 2011.
- [66] F. P. Nagel, « Electricity from wood through the combination of gasification and solid oxide fuel cells - Systems analysis and Proof-of-concept », 352 pages, Thèse : Sciences, ETH Zurich, 2008.
- [67] R. Ihringer, « 2R-Cell: A Universal Cell for an Easy and Safe SOFC Operation », 2011, p. 393-402.
- [68] P. Coquoz et al., « Study of performance under thermic and redox cycles of 2R-cell equipped with LSC based cathode », présenté à 6th International conference on fundamentals and development of fuel cells, Toulouse, France, 5 Février-2015.
- [69] F. Ricoul et al., « High temperature fuel cell fueled with syngas produced from biomass gasification for small scale CHP units », in *Proceedings*, Hamburg, 2014, p. 430-435.
- [70] A. Chesnaud, « Oxy-gallates et oxy-germanates de terres rares conducteurs par ions oxygène », 212 pages, Thèse doctorat, École doctorale chimie biologie, Nantes, France, 2005.
- [71] E. Baron, « Test de cellules de piles à combustible de type SOFC », IUT Saint Nazaire, Institut des Matériaux de Nantes, Rapport de stage DUT, Avril à Juin 2014.
- [72] M. Lebreton, « Performances des piles à combustibles à oxyde solide (SOFC) alimentées au syngas », Ecole Polytechnique de Nantes, Ecole des Mines de Nantes, Rapport de stage Ingénieur, mars 2013.
- [73] A. Hornés, M. J. Escudero, L. Daza, et A. Martínez-Arias, « Electrochemical performance of a solid oxide fuel cell with an anode based on Cu–Ni/CeO₂ for methane direct oxidation », *J. Power Sources*, vol. 249, p. 520-526, mars 2014.
- [74] J. Qian et al., « Fabrication and performance of BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ}–BaZr_{0.8}Y_{0.2}O_{3-δ} bilayer electrolyte for anode-supported solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 249, p. 131-136, mars 2014.
- [75] R. Chockalingam, A. K. Ganguli, et S. Basu, « Praseodymium and gadolinium doped ceria as a cathode material for low temperature solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 250, p. 80-89, mars 2014.
- [76] C. Yang, C. Ren, L. Yu, et C. Jin, « High performance intermediate temperature micro-tubular SOFCs with Ba_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-δ} as cathode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, n° 35, p. 15348-15353, nov. 2013.
- [77] M. Liu, C. R. He, W. G. Wang, et J. X. Wang, « Synthesis and characterization of 10Sc1CeSZ powders prepared by a solid–liquid method for electrolyte-supported solid oxide fuel cells », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 4, p. 5441-5446, mai 2014.
- [78] Y. Jee et al., « High performance Bi-layered electrolytes via atomic layer deposition for solid oxide fuel cells », *J. Power Sources*, vol. 253, p. 114-122, mai 2014.
- [79] J. Nielsen et J. Hjelm, « Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes », *Electrochimica Acta*, vol. 115, p. 31-45, janv. 2014.

- [80] D. Marrero-López et al., « Redox behaviour, chemical compatibility and electrochemical performance of Sr₂MgMoO₆ – δ as SOFC anode », *Solid State Ion.*, vol. 180, n° 40, p. 1672-1682, janv. 2010.
- [81] H. Ju et al., « Durable power performance of a direct ash-free coal fuel cell », *Electrochimica Acta*, vol. 115, p. 511-517, janv. 2014.
- [82] K. S. Cole et R. H. Cole, « Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics », *J. Chem. Phys.*, vol. 9, n° 4, p. 341-351, avr. 1941.
- [83] D. Marrero-López, R. Romero, F. Martín, et J. R. Ramos-Barrado, « Effect of the deposition temperature on the electrochemical properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O₃–δ cathode prepared by conventional spray-pyrolysis », *J. Power Sources*, vol. 255, p. 308-317, juin 2014.
- [84] D. A. Harrington, « The rate-determining step in electrochemical impedance spectroscopy », *J. Electroanal. Chem.*, vol. 737, p. 30-36, janv. 2015.
- [85] D. Montinaro, A. R. Contino, A. Dellai, et M. Rolland, « Determination of the impedance contributions in anode supported solid oxide fuel cells with (La,Sr)(Co,Fe)O₃–δ cathode », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 36, p. 21638-21646, décembre 2014.
- [86] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, et E. Ivers-Tiffée, « Evaluation and Modeling of the Cell Resistance in Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cells », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, n° 1, p. B36-B41, janv. 2008.
- [87] E.-H. Kim et al., « Degradation of La_{0.6}Sr_{0.4}CoO₃-based cathode performance in solid oxide fuel cells due to the presence of aluminum oxide deposited through atomic layer deposition », *Ceram. Int.*, vol. 40, n° 6, p. 7817-7822, juillet 2014.
- [88] S. Primdahl et M. Mogensen, « Gas Diffusion Impedance in Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Anodes », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 8, p. 2827-2833, août 1999.
- [89] B. Philippeau et al., « Comparative study of electrochemical properties of mixed conducting Ln₂NiO₄ + δ (Ln = La, Pr and Nd) and La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O₃ – δ as SOFC cathodes associated to Ce_{0.9}Gd_{0.1}O₂ – δ, La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O₃ – δ and La₉Sr₁Si₆O_{26.5} electrolytes », *Solid State Ion.*, vol. 249–250, p. 17-25, nov. 2013.
- [90] M. Lebreton et al., « Effects of carbon monoxide, carbon dioxide, and methane on nickel/yttria-stabilized zirconia-based solid oxide fuel cells performance for direct coupling with a gasifier », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, n° 32, p. 10231-10241, août 2015.
- [91] « Resistance of Nickel and High Nickel Alloys to corrosion by Hydrochloric acid, hydrogen chloride and chlorine ». NiDI Nickel Development Institute courtesy of Inco Limited.
- [92] D. Vamvuka, C. Arvanitidis, et D. Zachariadis, « Flue Gas Desulfurization at High Temperatures : A Review », *Environmental Engineering Science*, vol. 21, n° 4, p. 525-547, 2004.
- [93] C. Zuber et al., « Investigation of sulfidation and regeneration of a ZnO-adsorbent used in a biomass tar removal process based on catalytic steam reforming », *Fuel*, vol. 153, p. 143-153, août 2015.

- [94] A. Subrenat, « Les matériaux au coeur des procédés : : Les tissus de carbone activé utilisés en traitement d'air », Université de Nantes, HDR - Génie des procédés, 2007.
- [95] T. K. Tseng, H. C. Chang, H. Chu, et H. T. Chen, « Hydrogen sulfide removal from coal gas by the metal-ferrite sorbents made from the heavy metal wastewater sludge », *J. Hazard. Mater.*, vol. 160, n° 2–3, p. 482-488, décembre 2008.
- [96] Y.-H. Lin, Y.-C. Chen, et H. Chu, « The mechanism of coal gas desulfurization by iron oxide sorbents », *Chemosphere*, vol. 121, p. 62-67, février 2015.
- [97] T.-H. Ko, H. Chu, et L.-K. Chaung, « The sorption of hydrogen sulfide from hot syngas by metal oxides over supports », *Chemosphere*, vol. 58, n° 4, p. 467-474, janv. 2005.
- [98] W. J. W. Bakker, F. Kapteijn, et J. A. Moulijn, « A high capacity manganese-based sorbent for regenerative high temperature desulfurization with direct sulfur production: Conceptual process application to coal gas cleaning », *Chem. Eng. J.*, vol. 96, n° 1–3, p. 223-235, décembre 2003.
- [99] P. R. Westmoreland et D. P. Harrison, « Evaluation of candidate solids for high-temperature desulfurization of low-Btu gases », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, n° 7, p. 659-661, juillet 1976.
- [100] L. Micoli, G. Bagnasco, et M. Turco, « H₂S removal from biogas for fuelling MCFCs: New adsorbing materials », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, n° 4, p. 1783-1787, janv. 2014.
- [101] E. I. Kauppi, J. M. Kanervo, J. Lehtonen, et L. Lefferts, « Interaction of H₂S with ZrO₂ and its influence on reactivity of surface oxygen », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, p. 360-370, mars 2015.
- [102] « Le procédé Bayer | Energies Renouvelables et Environnement ». [En ligne]. Disponible sur: <http://hmf.enseeiht.fr/travaux/bei/beiere/content/le-procede-bayer>. [Consulté le: 12-mai-2016].
- [103] « Bauxaline® | www.alteo-alumina.com ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.alteo-alumina.com/fr/business/product_line/bauxaline%C2%AE. [Consulté le: 13-mai-2016].
- [104] C. Klauber, M. Gräfe, et G. Power, « Bauxite residue issues: II. options for residue utilization », *Hydrometallurgy*, vol. 108, n° 1–2, p. 11-32, juin 2011.
- [105] T.-H. Ko, H. Chu, H.-P. Lin, et C.-Y. Peng, « Red soil as a regenerable sorbent for high temperature removal of hydrogen sulfide from coal gas », *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, n° 3, p. 776-783, août 2006.
- [106] R. C. Sahu, R. Patel, et B. C. Ray, « Removal of hydrogen sulfide using red mud at ambient conditions », *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, n° 8, p. 1587-1592, août 2011.
- [107] T.-H. Ko, H. Chu, et J.-J. Tseng, « Feasibility study on high-temperature sorption of hydrogen sulfide by natural soils », *Chemosphere*, vol. 64, n° 6, p. 881-891, août 2006.
- [108] W. S. Jablonski, S. M. Villano, et A. M. Dean, « A comparison of H₂S, SO₂, and COS poisoning on Ni/YSZ and Ni/K₂O-CaAl₂O₄ during methane steam and dry reforming », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 502, p. 399-409, août 2015.
- [109] A. K. Galwey, « The low-temperature reaction of ferrous sulphide with sulphur dioxide », *Thermochim. Acta*, vol. 291, n° 1, p. 155-169, avr. 1997.

- [110] Y. Li, R. A. van Santen, et T. Weber, « High-temperature FeS–FeS₂ solid-state transitions: Reactions of solid mackinawite with gaseous H₂S », *J. Solid State Chem.*, vol. 181, n° 11, p. 3151-3162, nov. 2008.
- [111] « The Fuel Cell Industry Review 2013 », Fuel Cell Today, 2013.
- [112] « Molten Carbonate Fuel Cells ». [En ligne]. Disponible sur: http://www.cogeneration.net/molten_carbonate_fuel_cells.htm. [Consulté le: 13-nov-2015].

Annexes

ANNEXE N°1.	FICHES SYNTHETIQUES SUR LES DIFFERENTES PILES A COMBUSTIBLE	264
ANNEXE N°2.	CALCUL DU DEBIT DE GAZ DE PYROLYSE ET PRODUITS DE COMBUSTION	269
ANNEXE N°3.	ANALYSES DES COMBUSTIBLES	271
ANNEXE N°4.	ESSAI 1.2 PLAQUETTES - BILAN MATIERE SUR LE SOUFRE	273
ANNEXE N°5.	CIRCUITS ELECTRIQUES EQUIVALENTS - DIPOLES ELEMENTAIRES	274
ANNEXE N°6.	EXPRESSIONS DU DEBIT SPECIFIQUE, DU TEMPS DE SEJOUR ET DU RAPPORT H/D	276

Annexe n°1. Fiches synthétiques sur les différentes piles à combustible

▪ PEMFC

Les PEMFCs utilisent comme électrolyte une membrane polymère échangeuse de proton. L'hydrogène pur se dissocie au niveau de l'anode en ions H^+ ; ceux-ci traversent l'électrolyte afin de rejoindre la cathode où ils réagissent avec l' O_2 pour former de l'eau liquide/vapeur selon les conditions opératoires. Représentant près de 90% des systèmes installés en 2012, les PEMFCs sont aujourd'hui la technologie de pile la plus développée et commercialisée [111]. Les principales applications sont la micro-cogénération domestique, notamment au Japon, ainsi que les véhicules à hydrogène.

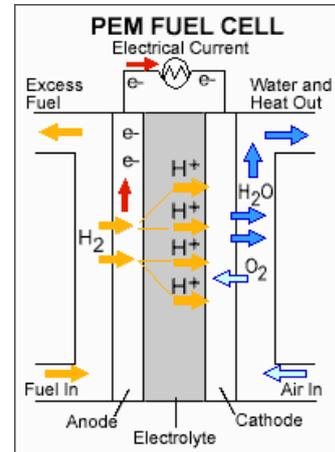


Figure 4-16 : Principe PEMFC [112]

PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
Electrolyte	Polymère solide
Température	50 - 80°C
Cathode	
Matériaux	Platine/Carbone
Comburant	O_2 (air)
Réaction(s)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
Anode	
Matériaux	Platine/Carbone
Combustible	H_2
Réaction(s)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Tolérance combustible	$CO < 10$ à 100 ppmv
Gamme de puissance	1 kW à 100 kW
Rendement électrique	40 à 50%
Avantages	Modulaire ; Haute densité de puissance ; Démarrage rapide ; Bonne réponse dynamique
Inconvénients	Gestion de l'eau ; Très sensible au CO ; Coût du Platine ; Chaleur basse température
Applications	Mobiles (transports) et stationnaires

Adapté de [31] et [15]

▪ **AFC**

Les AFCs utilisent comme électrolyte une solution aqueuse de métal alcalin, généralement de la potasse (KOH). Très sensibles au CO₂ elles nécessitent de l'O₂ pur qui au contact de l'électrolyte aqueux produit des ions OH⁻. Ces derniers réagissent au niveau de l'anode avec l'H₂ pur pour former de l'eau et libérer les électrons qui génèrent le courant électrique. Il s'agit de la technologie la plus ancienne développée par F.T. Bacon en 1932 puis utilisée ensuite par la NASA dans les années 1960. Son développement est freiné par la corrosion rapide des électrodes qui ont aujourd'hui une durée de vie maximale de 12 mois [111].

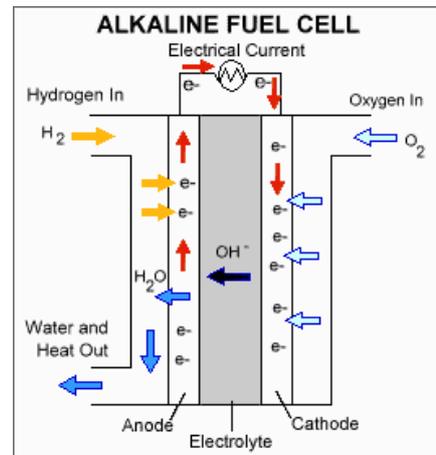


Figure 4-17 : Principe AFC [112]

AFC	Alkaline Fuel Cell
Electrolyte	Solution aqueuse d'hydroxyde de potassium
Température	25 - 260°C
	Cathode
Matériaux	Argent/Carbone
Comburant	O ₂ pur
Réaction(s)	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
	Anode
Matériaux	Nickel
Combustible	H ₂ pur ou hydrazine
Réaction(s)	$2H_2 + 4OH^- \rightarrow 4H_2O + 4e^-$
Tolérance combustible	Hydrogène Pur
Gamme de puissance	1 kW à 10 kW
Rendement électrique	50 à 70%
Avantages	Haut rendement ; Catalyseurs non précieux et flexibles ; Large gamme de température et pression de fonctionnement
Inconvénients	Très sensible au CO ₂ ; Nécessite H ₂ et O ₂ pur ; Electrolyte très corrosif
Applications	Militaires et spatiales

Adapté de [31] et [15]

▪ **PAFC**

Les PAFCs utilisent comme électrolyte, de l'acide phosphorique contenu dans une matrice poreuse de carbure de silicium et de téflon. Son fonctionnement électrochimique est similaire aux PEMFs, avec migration des ions H⁺ formés à l'anode vers la cathode où ils réagissent avec l'O₂ pour former de l'eau. Développée dans les années 1960, notamment pour des applications militaires américaines, il s'agit aujourd'hui de la technologie la plus mature industriellement pour des applications de cogénération stationnaires.

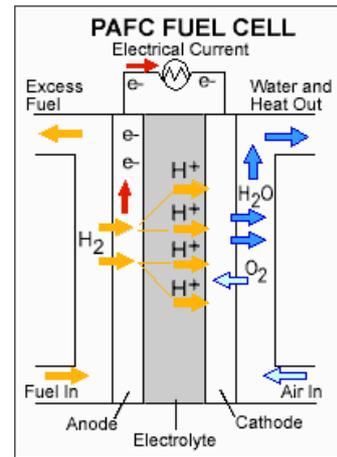


Figure 4-18 : Principe PAFC [112]

PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
Electrolyte	Acide Phosphorique
Température	190 - 210°C
	Cathode
Matériaux	Platine/Carbone
Comburant	O ₂ (air)
Réaction(s)	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$
	Anode
Matériaux	Platine/Carbone
Combustible	H ₂
Réaction(s)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Tolérance combustible	CO < 1%vol et N ₂ < 4%vol
Gamme de puissance	10 kW à 1 MW
Rendement électrique	40 à 50%
Avantages	Technologie mature et éprouvée ; Gestion de l'eau simple ; Température modérée ; Tolérance aux contaminants acceptable
Inconvénients	Démarrage lent ; Faible niveau densité de puissance ; Catalyseur onéreux (Pt) ; Encombrement
Applications	Cogénération

Adapté de [31] et [15]

▪ **MCFC**

Les MCFCs utilisent comme électrolyte un mélange de carbonates fondus (lithium et potassium) stabilisés dans une matrice céramique isolante et inerte (LiAlO₂). Cet électrolyte conduit les anions CO₃²⁻ formés à la cathode en présence d'un mélange d'O₂ (air) et de CO₂. Au niveau de l'anode les anions réagissent avec l'H₂, le CO ou le CH₄ et libèrent les électrons. La vapeur d'eau produite est évacuée tandis que le CO₂ est réinjecté vers la cathode.

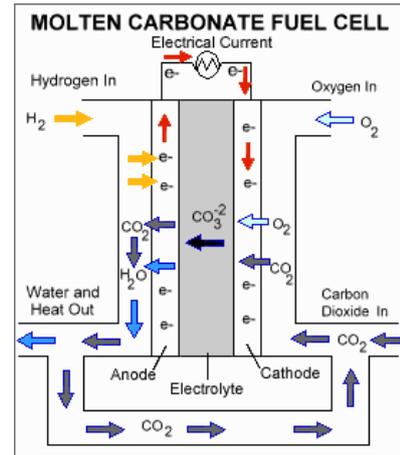


Figure 4-19 : Principe MCFC [112]

Egalement développée dans les années 1960, ce n'est que dans les années 1990 qu'elle a été reprise par des industriels japonais. La gestion du CO₂ et l'aspect corrosif de l'électrolyte sont de véritables inconvénients pour le développement de cette technologie.

MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
Electrolyte	Carbonate de Li, Na ou K fondu
Température	600 - 660°C
Cathode	
Matériaux	NiO
Comburant	CO ₂ et O ₂ (air)
Réaction(s)	$\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$
Anode	
Matériaux	NiCr
Combustible	H ₂ , CO, CH ₄
Réaction(s)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4CO_3^{2-} \rightarrow 5CO_2 + 2H_2O + 8e^-$
Tolérance combustible	Accepte CO et CH ₄
Gamme de puissance	100 kW à 10 MW
Rendement électrique	55 à 65%
Avantages	Haute température (cogénération cycle vapeur) ; Flexible sur les combustibles, accepte les hydrocarbures (reformage interne) ; Catalyseurs non précieux
Inconvénients	Démarrage lent ; Densité de puissance faible ; Corrosion de l'électrolyte ; Recirculation du CO ₂
Applications	Cogénération

Adapté de [31] et [15]

▪ **SOFC**

Les SOFCs les plus courantes utilisent comme électrolyte un matériau céramique en zircone dopée à l'yttrium (entre 8 et 12%). Cet électrolyte présente des lacunes en oxygène permettant aux anions O^{2-} , formés à la cathode à partir d' O_2 (air) de migrer vers l'anode où ils oxydent le combustible et libèrent les électrons. Ce type de pile fonctionne à haute température et permet d'utiliser comme combustible, non seulement H_2 , mais aussi CO ou CH_4 et même, plus généralement, C_xH_y par reformage interne.

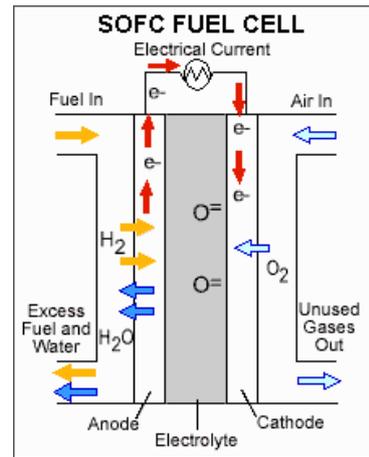


Figure 4-20 : Principe SOFC [112]

Les piles SOFC suscitent actuellement un très grand intérêt pour des applications de cogénération, notamment à partir de combustibles issus de la biomasse.

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
Electrolyte	Oxyde solide en zircone stabilisé à l'yttrium (YSZ)
Température	650 - 1000°C
	Cathode
Matériaux	LSM
Comburant	O_2 (air)
Réaction(s)	$\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$
	Anode
Matériaux	Ni-YSZ
Combustible	H_2, CO, CH_4
Réaction(s)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 8e^-$ $C_xH_y + \left(2x + \frac{y}{2}\right) O^{2-} \rightarrow xCO_2 + \frac{y}{2} H_2O + (4x + y)e^-$
Tolérance combustible	Accepte CO et CH_4
Gamme de puissance	1 kW à 10 MW
Rendement électrique	55 à 65%
Avantages	Haute température (cogénération cycle vapeur) ; Flexible sur les combustibles, accepte les hydrocarbures (reformage interne) ; Catalyseurs non précieux ; Electrolyte stable
Inconvénients	Démarrage lent ; Densité de puissance faible ; Mise en forme et fabrication pointues
Applications	Cogénération stationnaire, décentralisée et mobile

Adapté de [31] et [15]

Annexe n°2. Calcul du débit de gaz de pyrolyse et produits de combustion

Ci-dessous est fournie la feuille de calcul permettant d'estimer le débit des gaz de pyrolyse et des produits de combustion sortant de la zone d'oxydation. Ces calculs permettent d'évaluer le temps de séjour dans la zone d'oxydation.

Hypothèse de calculs		
Gaz assimilés à des gaz parfaits		
Formule chimique du bois : $C_6H_9O_4$		
Oxydation complète des gaz de pyrolyse		
Réactions instantanées		
Plaquettes de bois		
Humidité		25% _wb
Masse vol bois brut	ρ_{bois}	200,00 kg/m ³
Débit brut	qm_{bb}	5,00 kg/h
Débit sec	qm_{bs}	3,75 kg/h
Air		
Pouvoir comburivore stœchiométrique	Vae_{sto}	4,63 Nm ³ air/kgBois-brut
Facteur d'air gazéification	λ_{air}	0,40
Débit d'air à 15°C	$qv_{\text{air}_{15}}$	9,27 m ³ /h
Masse vol air à 15°C	$\rho_{\text{air}_{15}}$	1,22 kg/m ³
Débit masse air	qm_{air}	11,35 kg/h
Masse vol air à 500°C	$\rho_{\text{air}_{500}}$	0,46 kg/m ³
Débit vol air à 500°C	$qv_{\text{air}_{500}}$	24,88 m ³ /h
Teneur en N2	$t_{\text{N2}_{\text{air}}}$	78% _vol
Teneur en O2	$t_{\text{O2}_{\text{air}}}$	21% _vol
Débit vol N2 à 500°C	$qv_{\text{N2}_{\text{air}_{500}}}$	19,40 m ³ /h
Débit vol O2 à 500°C	$qv_{\text{O2}_{\text{air}_{500}}}$	5,22 m ³ /h
Pyrolyse		
Température de pyrolyse	T_{pyro}	500 °C
Part charbon	$frac_{\text{char}}$	30% _db
Par gaz pyrolyse	$frac_{\text{gaz}_{\text{py}}}$	70% _db
Débit masse charbon	qm_{char}	1,13 kg/h
Débit masse gaz pyrolyse	$qm_{\text{gaz}_{\text{py}}}$	4,22 kg/h
<i>Composition théorique - Ref Luc Gerun</i>		
Teneur en CO	$t_{\text{CO}_{\text{gaz}_{\text{py}}}}$	22,4% _vol
Teneur en H2	$t_{\text{H2}_{\text{gaz}_{\text{py}}}}$	17,1% _vol
Teneur en CO2	$t_{\text{CO2}_{\text{gaz}_{\text{py}}}}$	7,8% _vol
Teneur en CH4	$t_{\text{CH4}_{\text{gaz}_{\text{py}}}}$	11,4% _vol
Teneur en H2Ov	$t_{\text{H2Ov}_{\text{gaz}_{\text{py}}}}$	38,0% _vol
Teneur en tars	$t_{\text{tars}_{\text{gaz}_{\text{py}}}}$	3,2% _vol
Masse vol à 500°C	$\rho_{\text{gaz}_{\text{py}_{500}}}$	0,69 kg/m ³
Débit vol gaz pyro à 500°C	$qv_{\text{gaz}_{\text{py}_{500}}}$	6,07 m ³ /h

Oxydation des gaz de pyrolyse - Produits de combustion		
Débit vol N2 à 500°C	qv_N2_ox_500	19,40 m ³ /h
Débit vol O2 à 500°C stœchiométrique	qv_O2_stoe_500	4,93 m ³ /h
Débit vol O2 à 500°C restant	qv_O2_ox_500	0,30 m ³ /h
Débit vol CO2 à 500°C	qv_CO2_ox_500	6,43 m ³ /h
Débit vol H2O à 500°C	qv_H2O_ox_500	4,74 m ³ /h
Débit vol produits de combustion à 500°C	qv_ox_tot_500	30,87 m ³ /h
Teneur en N2	t_N2_gaz_ox	62,9% _vol
Teneur en O2	t_O2_gaz_ox	1,0% _vol
Teneur en CO2	t_CO2_gaz_ox	20,8% _vol
Teneur en H2Ov	t_H2Ov_gaz_ox	15,3% _vol
Débit masse produits de combustion	qm_prod_comb	15,57 kg/h
Masse vol produits de combustion à 500°C	ρ_gaz_ox_500	0,50 kg/m ³
Masse vol produits de combustion à 1100°C	ρ_gaz_ox_1100	0,28 kg/m ³
Débit vol produits de combustion à 1100°C	qv_ox_tot_500	54,83 m ³ /h
Temps de séjour zone d'oxydation		
Diamètre intérieur tube	Di_ox	162,3 mm
Longueur tube	L_ox	900 mm
Section de passage	S_zone_ox	2,07E-02 m ²
Vitesse des produits de combustion à 1100°C	v_gaz_ox_1100	0,74 m/s
Temps de séjour	ts_ox	1,2 s

Annexe n°3. Analyses des combustibles

■ Plaquettes de bois

Paramètres analytiques	Résultats	Unités	Méthodes	Normes	Détection	Références de qualité	COFRAC
Analyse sur le produit							
Analyses physiques							
Préparation/Broyage d'un échantillon	-	-	-	NF EN 14780			#
Humidité totale	7.7	% brut	Séchage en étuve	EN 14774-1			#
Matières sèches	92.3	% brut	Séchage en étuve	EN 14774-1			#
Analyse de base							
Cendres à 550°C	1.0	% sec	Calcination à 550°C - Méth int PA209 ou PA276	NF EN 14775			#
Cendres à 550°C	0.9	% brut	Calcination à 550°C - Méth int PA209 ou PA276	NF EN 14775			#
Analyse élémentaire							
Minéralisation pour dosage halogènes et/ou soufre	-	-	Combustion en bombe	NF EN ISO 16994			
Carbone total	49.9	% sec	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrogée			#
Carbone total	46.1	% brut	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrogée			#
Hydrogène total	5.89	% sec	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrogée			#
Hydrogène total	6.30	% brut	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrogée			#
Azote total	<0.3	% sec	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrogée			#
Azote total	<0.3	% brut	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrogée			#
Soufre total	229	mg/kg sec	Chromatographie ionique	NF EN ISO 16994			
Paramètres analytiques	Résultats	Unités	Méthodes	Normes	Détection	Références de qualité	COFRAC
Chlore total	72	mg/kg sec	Chromatographie ionique	NF EN ISO 16994			
Oxygène total	42.9	% sec	Calcul				
Analyse thermique							
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	4658	cal/g sec	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	19502	J/g sec	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	4299	cal/g brut	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	17999	J/g brut	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	4368	cal/g sec	Calcul	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	18288	J/g sec	Calcul	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	3989	cal/g brut	Calcul	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	16701	J/g brut	Calcul	NF EN 14918			#

- Granulés de bois

Paramètres analytiques	Résultats	Unités	Méthodes	Normes	Détection	Références de qualité	COPRAC
Analyse sur le produit							
Analyses physiques							
Préparation/Broyage d'un échantillon	-	-	-	NF EN 14780			#
Humidité totale	6.3	% brut	Séchage en étuve	EN 14774-1			#
Matières sèches	93.7	% brut	Séchage en étuve	EN 14774-1			#
Analyse de base							
Cendres à 550°C	0.43	% sec	Méthode manuelle, au four, en double	NF EN 14775			#
Cendres à 550°C	0.41	% brut	Méthode manuelle, au four, en double	NF EN 14775			#
Analyse élémentaire							
Minéralisation pour dosage halogènes et/ou soufre	-	-	Combustion en bombe	NF EN ISO 16994			#
Carbone total	50.8	% sec	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrégée			#
Carbone total	47.6	% brut	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrégée			#
Hydrogène total	6.04	% sec	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrégée			#
Hydrogène total	6.37	% brut	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrégée			#
Azote total	<0.3	% sec	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrégée			#
Azote total	<0.3	% brut	Microanalyseur	NF EN 15104 norme abrégée			#
Soufre total	76	mg/kg sec	Chromatographie ionique	NF EN ISO 16994			#

Paramètres analytiques	Résultats	Unités	Méthodes	Normes	Détection	Références de qualité	COPRAC
Chlore total	72	mg/kg sec	Chromatographie ionique	NF EN ISO 16994			#
Oxygène total	42.5	% sec	Calcul				#
Analyse thermique							
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	4761	cal/g sec	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	19933	J/g sec	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	4461	cal/g brut	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique supérieur (PCS)	18677	J/g brut	Calorimétrie	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	4464	cal/g sec	Calcul	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	18690	J/g sec	Calcul	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	4148	cal/g brut	Calcul	NF EN 14918			#
Pouvoir calorifique inférieur (PCI)	17367	J/g brut	Calcul	NF EN 14918			#

Annexe n°4. Essai 1.2 Plaquettes - Bilan matière sur le soufre

Teneur en soufre dans le bois sec	229		mg.kg _{sec} ⁻¹
Débit massique de soufre	1167		mg.h ⁻¹
Teneur en H ₂ S dans le gaz épuré (moyenne)	20	66,1	ppmv
Débit volumique de H ₂ S	2,65.10 ⁻⁴	8,75.10 ⁻⁴	Nm ³ .h ⁻¹
Volume molaire à 20°C	24	24	L.mol ⁻¹
Débit molaire de H ₂ S	1,10.10 ⁻²	3,65.10 ⁻²	mol.h ⁻¹
Masse molaire de H ₂ S	34	34	g.mol ⁻¹
Débit massique de H ₂ S	3,75.10 ⁻¹	1,24	g.h ⁻¹
Débit massique de Soufre	353	1167	mg.h ⁻¹
Taux	30,24%	100%	

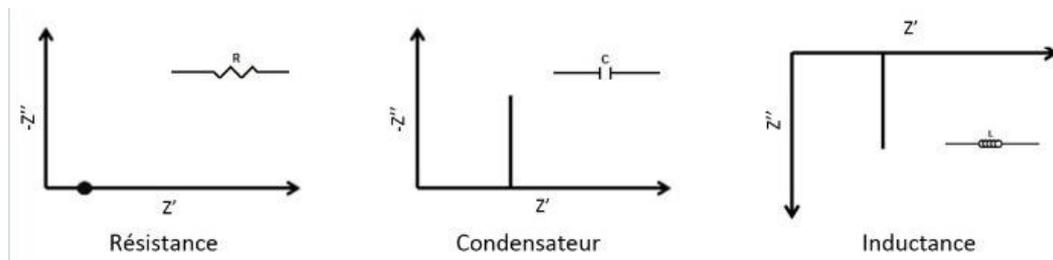
Annexe n°5. Circuits électriques équivalents - Dipôles élémentaires

Cette annexe a pour but de décrire le comportement en fréquence, des quatre dipôles élémentaires utilisés pour modéliser le circuit électrique équivalent d'une cellule SOFC en spectroscopie d'impédance complexe.

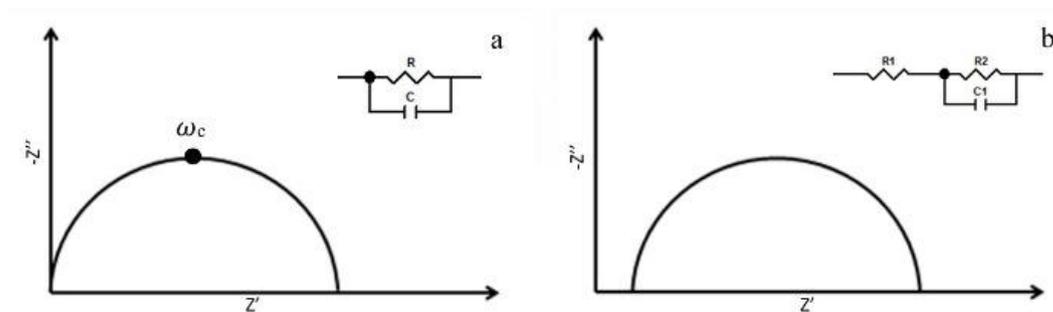
On distingue trois dipôles de base dont leur impédance complexe est donnée ci-après :

- Résistance pure : $Z_R(\omega) = R$
- Condensateur parfait : $Z_C(\omega) = \frac{1}{jC\omega}$
- Inductance pure : $Z_L(\omega) = jL\omega$

Leur représentation dans le diagramme de Nyquist est donnée ci-après :



Un demi-cercle parfait dans le diagramme de Nyquist peut ainsi être modélisé par un circuit équivalent associant une résistance et un condensateur en parallèle (figure a et b ci-dessous).



Or, comme la perfection n'existe pas, les mesures donnent des demi-cercles plus ou moins aplatis causés par des inhomogénéités locales dans les matériaux (composition, énergie d'activation, etc.). C'est pourquoi un quatrième dipôle CPE (Constant Phase Element) est introduit en remplacement des condensateurs purs.

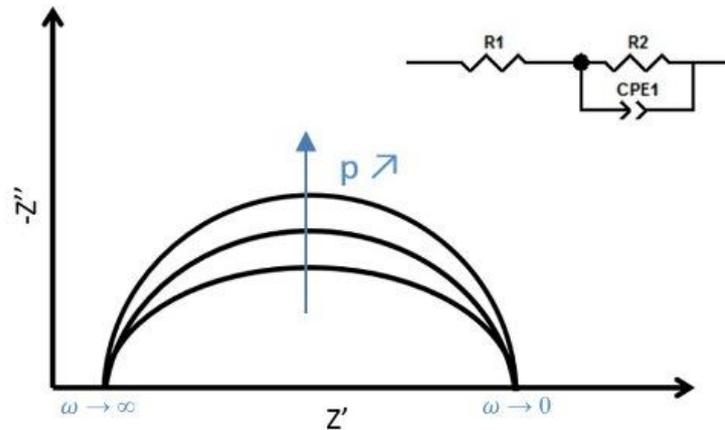
L'impédance complexe d'un CPE est donnée par la relation suivante :

$$Z_{\text{CPE}}(\omega) = \frac{1}{T(j\omega)^p}$$

Il est caractérisé par deux paramètres :

- T : Pseudo-capacité en $\text{F}\cdot\text{s}^{1-p}$ qui peut être calculé à partir de la formule $(RC)^n = RQ$ [82]
- p : exposant compris entre -1 et 1 et qui indique que le centre du cercle dans le plan de Nyquist ne se situe pas sur l'axe des réels. Ce paramètre confère une composante résistive (lorsque $p \neq 1$) au CPE que ne possède pas un condensateur parfait. Ainsi lorsque $p = 0$ le CPE représente une résistance pure et si $p = 1$ le CPE représente un condensateur parfait

Son comportement dans le plan de Nyquist est donné par la figure suivante :



Annexe n°6. Expressions du débit spécifique, du temps de séjour et du rapport h/D

- Le débit spécifique et temps de séjour

Le débit spécifique est le rapport du débit de gaz injecté sur la masse de matériau introduite. Il s'agit d'un indicateur fréquemment rencontré dans les publications pour comparer les résultats. Le débit spécifique est proportionnel au temps de séjour qui correspond à la durée nécessaire pour que les gaz traversent le lit de Bauxaline®.

$$t_{\text{séjour}} = \frac{m_{\text{mat}}}{\rho_{\text{mat}} \cdot Q_{\text{v gaz}}}$$

Avec	m_{mat}	masse de matériau en kg
	ρ_{mat}	masse volumique du matériau en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	$Q_{\text{v gaz}}$	débit volumique des gaz $\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$

Le débit spécifique en H_2S peut être déterminé en multipliant le débit spécifique de gaz par la teneur contenue dans le gaz (200 ppmv).

- Rapport h/D

Pour être pertinents, ces indicateurs sont associés à une grandeur dimensionnelle : le rapport hauteur/diamètre. En effet un même temps de séjour peut être obtenu avec des colonnes au diamètre différent. Or, plus il sera grand et plus la hauteur de lit sera faible, au risque de voir apparaître des chemins préférentiels pour les gaz et donc zones mortes. Ce rapport, donné par la formule suivante, dépend de la masse de matériau, de la section de passage et du diamètre intérieur.

$$h/D = \frac{m_{\text{mat}}}{\rho_{\text{mat}} \cdot S_{\text{colonne}} \cdot d_i}$$

Avec	m_{mat}	masse de matériau en kg
	ρ_{mat}	masse volumique du matériau en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
	S_{colonne}	section de la colonne en m^2
	d_i	diamètre intérieur de la colonne en m

Thèse de Doctorat

François RICOUL

Association d'un procédé de gazéification avec une pile haute température (SOFC) pour la production d'électricité à partir de biomasse

Combination of a gasification process with a high temperature fuel cell (SOFC) for convert biomass into electricity

Résumé

La pile SOFC, qui fonctionne entre 700 et 800°C, est appropriée pour valoriser du gaz issu de la gazéification de la biomasse en électricité. Son haut rendement électrique (50 à 60%) permettrait de doubler celui des installations de cogénération par gazéification actuelles. Cette thèse, sous contrat Cifre entre la société S3D, l'Institut des Matériaux de Nantes et l'Ecole des Mines de Nantes, est associée au projet ValorPac, soutenu par l'ADEME et regroupant différents partenaires (IMN, Fiaxell, S3D et SAS Syngas). L'objectif est de prouver expérimentalement la faisabilité du couplage entre SOFC et gazéification de la biomasse.

Les travaux ont abouti à la construction d'une unité pilote de gazéification selon un concept breveté. Les tests ont validé le fonctionnement avec 7 kg.h⁻¹ de plaquettes de bois et 10 kg.h⁻¹ de granulés de bois. Une composition moyenne de 14% de CO, 15% d'H₂, 20% de CO₂, 1% de CH₄ et 49% de N₂, a été obtenue.

En parallèle le fonctionnement des cellules SOFC avec des gaz similaires à ceux de la gazéification de la biomasse a été validé. Les résultats ont montré que dans certaines conditions quelques ppmv d'H₂S suffisent à dégrader de 20% les performances alors qu'une teneur de 100 ppmv d'HCl n'affecte pas les réactions électrochimiques.

Les travaux ont aussi validé l'utilisation de la Bauxaline® pour éliminer l'H₂S à haute température. Il s'agit d'un coproduit industriel issu de l'extraction de l'alumine et contenant 50% d'oxydes de fer. Il a permis de réduire une teneur en H₂S de 200 ppmv à moins de 8 ppmv pendant plusieurs heures. A 400°C et pour une percée de 1 ppmv la capacité de traitement a été estimée à 70 gS.kg⁻¹.

Mots clés

Pile à combustible, Gazéification, Biomasse, SOFC, Cogénération, Désulfuration, Syngas

Abstract

The SOFC, which operates between 700 and 800°C, is appropriate to convert the gas from biomass gasification into electricity. Its high electrical yield (50-60%) could double those of current CHP plants using gasification process. The objective of our work is to prove experimentally the feasibility of coupling SOFC and biomass gasification. This thesis is associated with ValorPac project in partnership with Institut des Matériaux of Nantes, S3D Company, Ecole des Mines of Nantes, Fiaxell and SAS Syngas companies and supported by ARNT and ADEME.

During our work, a gasification pilot plant was built according to a patented concept. Its operation with 7 kg.h⁻¹ of wood chips and 10 kg.h⁻¹ of wood pellets was tested successfully. An average composition of 14% CO, 15% H₂, 20% CO₂, 1% CH₄ and 49% N₂, was obtained.

In parallel, operation of SOFC cells with gases similar to those of biomass gasification has been proved. Results showed that some ppmv of H₂S lead to a 20% decrease of cell's power while 100 ppmv of HCl doesn't affect the electrochemical reactions.

Our work confirmed the use of Bauxaline® to eliminate H₂S at high temperature. This material is an industrial byproduct derived from alumina extraction which contains 50% of iron oxides. A content of 200 ppmv H₂S can be reduced to 8 ppmv for several hours. Treatment capacity was estimated at 70 gS.kg⁻¹ with a breakthrough of 1 ppmv and an operating temperature of 400°C.

Key Words

Fuel Cell, Gasification, Biomass, SOFC, CHP, Desulfurization, Syngas