

# Polluants et techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification



C4H5O2\_5 2/ 9/99 THERMC 4H 50 2 0G 300.000 5000.000 1392.000 1  
1.64121890E+01 1.20184883E-02-4.40468566E-06 7.30124728E-10-4.42784365E-14 2

**POLLUANTS ET TECHNIQUES D'ABATTAGE DES GAZ  
DE SYNTHÈSE ISSUS DE PROCÉDES DE TRAITEMENT  
THERMIQUE DES DÉCHETS PAR GAZEIFICATION**

**RAPPORT FINAL**

**octobre 2011**

**O. MEGRET, L. BEQUET - CADET International**



Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

**Avertissement :**

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :  
**RECORD**, Polluants et techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification, 2011, 100 p, n°09-0232/1A
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)  
[www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

© RECORD, 2011

## **RESUME**

L'objet de cette étude est de réaliser un état de l'art sur les polluants et les techniques d'abattage des gaz de synthèse issus de procédés de traitement thermique des déchets par gazéification.

L'étude débute par une revue visant à la classification des différentes technologies de gazéification, appliquées au traitement thermique des déchets. Cette partie distingue les procédés autothermiques des procédés allothermiques. On trouve les principes généraux, les paramètres de fonctionnement et de réglage des facteurs caractérisant le traitement thermique en milieu réducteur, pour terminer sur la composition des gaz de synthèse produits suivant les différents modes de conduite des gazéificateurs. Enfin, dans ce premier chapitre, il est décrit succinctement les différents modes de valorisation possibles et en cours de développement du gaz de synthèse et les seuils à atteindre permettant ces différentes valorisations.

Le second chapitre présente sous forme de fiches la caractérisation des différents polluants présents dans les gaz de synthèse. Les composés minoritaires polluants, gazeux et particulaires sont détaillés en y reportant leurs conditions thermochimiques de formation (température, pression, agent réactionnel, atmosphère, ...), leurs concentrations et les modes de conduite.

Le troisième chapitre détaille les différents types de dispositifs d'abattage en milieu réducteur envisagés actuellement, ou en cours de développement, en relation avec leurs performances en abattage et des seuils à atteindre permettant la valorisation des gaz de synthèse. Cette partie détermine les positions clefs et les points bloquants de ces technologies et des axes de recherche.

## **MOTS CLES**

Gazéification, gaz de synthèse, traitement thermique des déchets, polluants, milieu réducteur, procédés de traitement des gaz.

---

## **SUMMARY**

The aim of the current study is to outline the state of affairs related to pollutants and slaughtering techniques of syngas that result both from waste thermal treatment by gasification.

The study starts by a review permitting to classify the gasification techniques applied to waste thermal treatment. This review leads to distinguish between autothermal and allothermal equipments. Furthermore, are described, in this first part, the general principles and parameters of functioning and adjustment of the factors characterizing the thermal treatment in reducing atmosphere. It is also about the composition of the syngas products according to the different driving behaviours of gasificators. Finally, we state succinctly, on one hand, the possible promotion procedures in the frame of syngas development and, on the other hand, the thresholds that we ought to reach in order to make this promotion achievable.

The second part of the study deals with the characteristics of the pollutants located in the syngas. This description took the shape of a detailed index card where pollutants are classified into minority components (including those of pollutants, those of gaseous and those of particulates) according to their concentrations, to their driving behaviours and to their thermochemical conditions of formation (temperature, pressure, response-type agents, atmosphere...).

In the last part, we discuss the current and the considered types of slaughtering devices in reducing atmosphere in relation with their performance in slaughtering and regarding the departure point of syngas promotion ways. Finally, are exposed the key postures and the barricades within those technologies. Hereupon, research axes are proposed.

## **KEY WORDS**

Gazeification, syngas, thermal treatment of waste, pollutants, reducing atmosphere, gas treatment equipment.

# Sommaire

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>4</b>
<b>1. TECHNOLOGIES DE GAZEIFICATION - CHAPITRE 1</b> .....	<b>6</b>
1.1. HISTORIQUE .....	6
1.2. PRINCIPE GENERAL DE LA TECHNOLOGIE .....	6
1.3. CONDITIONS THERMOCHEMISTIQUES REACTIONNELLES.....	6
1.4. PRINCIPE DU PROCEDE DE GAZEIFICATION .....	10
1.5. PROCEDES DE GAZEIFICATION .....	11
1.5.1. <i>Les gazéifieurs à lits fixes co-courant et contre-courant</i> .....	11
1.5.2. <i>Les gazéifieurs à lits fluidisés denses ou circulants</i> .....	12
1.5.3. <i>Les gazéifieurs à lits entraînés</i> .....	14
1.5.4. <i>Les gazéifieurs à four tournant</i> .....	15
1.5.5. <i>Les gazéifieurs à sole rotative</i> .....	15
1.5.6. <i>Les gazéifieurs indirects</i> .....	16
1.5.7. <i>Les gazéifieurs à arc à plasma</i> .....	16
1.6. LISTE DE TECHNOLOGIES DE GAZEIFICATION (EXEMPLES) .....	18
1.7. TABLEAU DES SITES ET PROJETS DE GAZEIFICATION DANS LE DOMAINE DES DECHETS .....	21
1.8. TABLEAU DES AVANTAGES ET INCONVENIENTS DES DIFFERENTS PROCEDES POUR LA GAZEIFICATION DES DECHETS .....	25
1.9. LES DIFFERENTS MODES DE VALORISATION DU SYNGAS .....	26
1.9.1. <i>Production d'énergie directe : électricité et/ou chaleur</i> .....	27
1.9.2. <i>Production de produit chimique de synthèse</i> .....	30
1.9.3. <i>Production d'hydrogène</i> .....	32
1.10. NOTIONS ECONOMIQUES .....	33
1.11. BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE 1 .....	34
<b>2. LES COMPOSES GENERES PAR TRAITEMENT THERMIQUE EN MILIEU REDUCTEUR - CHAPITRE 2</b> .....	<b>35</b>
2.1. LISTE DES CONSTITUANTS DU SYNGAS / COMPARAISON AVEC LE MILIEU OXYDANT .....	35
2.2. LES COMPOSES VALORISABLES .....	36
2.2.1. <i>Monoxyde de carbone (CO)</i> .....	36
2.2.2. <i>Dihydrogène (H<sub>2</sub>)</i> .....	38
2.2.3. <i>Méthane (CH<sub>4</sub>)</i> .....	39
2.3. LES COMPOSES A ABATTRE .....	40
2.3.1. <i>Chlorure d'hydrogène (HCl)</i> .....	40
2.3.2. <i>Ammoniac (NH<sub>3</sub>)</i> .....	43
2.3.3. <i>Sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)</i> .....	45
2.3.4. <i>Métaux lourds</i> .....	47
2.3.5. <i>Poussières</i> .....	51
2.3.6. <i>Goudrons</i> .....	53
2.3.7. <i>Composés organiques volatils (COV)</i> .....	55
2.3.8. <i>Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)</i> .....	60
2.3.9. <i>Composés bromés et iodés</i> .....	62
2.3.10. <i>Azote (N<sub>2</sub>)</i> .....	64
2.3.11. <i>Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)</i> .....	65
2.4. TECHNIQUE DE MESURE DES POLLUANTS .....	66
2.4.1. <i>Les analyseurs multi-gaz</i> .....	67
2.4.2. <i>Les méthodes de mesure par polluant</i> .....	67
2.4.3. <i>Tableau récapitulatif des modes de mesures possibles</i> .....	70
2.5. BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE 2 .....	70

<b>3.</b>	<b>DISPOSITIFS D'ABATTAGE DES GAZ DE SYNTHESE - CHAPITRE 3</b>	<b>73</b>
3.1.	INTRODUCTION	73
3.2.	ABATTAGE <i>IN-SITU</i>	73
3.2.1.	<i>Les oxydes non métalliques utilisés in-situ</i>	74
3.2.2.	<i>Les catalyseurs à base de nickel</i>	75
3.2.3.	<i>Les catalyseurs mixtes Ni-olivine</i>	76
3.2.4.	<i>Conclusion</i>	76
3.3.	ABATTAGE <i>EX-SITU</i>	77
3.3.1.	<i>Traitement par filtration et gravitation</i>	77
3.3.2.	<i>Traitement des goudrons</i>	79
3.3.3.	<i>Abattage des composés NH<sub>3</sub>, HCN et HCl</i>	86
3.3.4.	<i>Abattage du mercure</i>	87
3.3.5.	<i>Procédés d'enrichissement du gaz de synthèse</i>	88
3.4.	INTERFACE ET INTEGRATION DES PROCÉDES D'ABATTAGE	90
3.4.1.	<i>Le traitement des gaz à froid (CGC)</i>	91
3.4.2.	<i>Le traitement des gaz à chaud (HGC)</i>	98
3.5.	BIBLIOGRAPHIE - 3 CHAPITRE	99
<b>4.</b>	<b>CONCLUSION</b>	<b>100</b>

# 1. TECHNOLOGIES DE GAZÉFICATION - CHAPITRE 1

---

## 1.1. HISTORIQUE

---

Le premier gaz de synthèse a été produit par pyrolyse du charbon à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle. Le procédé de gazéification fut mis en œuvre dès le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle pour produire le gaz d'éclairage suivi de la production de chaleur, à partir du charbon. Électricité et gaz naturel remplacèrent par la suite ce gaz de ville pour les usages domestiques. Mais lors de la Première Guerre mondiale, les industriels utilisèrent à nouveau la gazéification pour la synthèse chimique et la production d'hydrocarbures, à partir de l'invention du procédé Fischer et Tropsch. Ensuite, avec l'arrivée des carburants bon marché, on observera un abandon du procédé qui renaîtra avec le premier choc pétrolier.

Aujourd'hui dans un contexte de plus en plus favorable aux énergies renouvelables (prise de conscience collective, incitations économiques,...), un regain d'intérêt pour cette technologie est en cours de développement. La gazéification représente l'un des moyens les plus efficaces pour produire de l'électricité (rendement de 35% pour une production conventionnelle et de 45% pour la gazéification). Le développement de ce procédé s'intensifie maintenant avec la gazéification de la biomasse et des déchets, solution qui se positionne en alternative aux techniques traditionnelles d'incinération mises à mal par une image publique négative.

## 1.2. PRINCIPE GÉNÉRAL DE LA TECHNOLOGIE

---

La gazéification est un procédé de transformation thermochimique qui a pour but de convertir des matières carbonées, comme le charbon, le pétrole, ou bien encore la biomasse et les déchets, en gaz combustible ( $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$ ), par réaction de la matière première avec de la vapeur d'eau, en présence d'une quantité contrôlée d'oxygène à des températures élevées. Le gaz de synthèse obtenu, appelé aussi syngas, peut être utilisé directement, après épuration, en moteur à combustion interne, en turbine à gaz, pour produire de l'électricité et/ou de la chaleur, mais peut-être aussi transformé en essence synthétique, en SNG.

## 1.3. CONDITIONS THERMOCHIMIQUES RÉACTIONNELLES

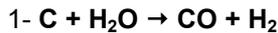
---

La transformation de la charge (biomasse, déchet, charbon, ...) par gazéification met en œuvre un ensemble complexe de réactions chimiques à hautes températures entre la charge et les agents de gazéification ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ). Ces réactions n'interviennent dans le réacteur qu'après une décomposition de la charge par pyrolyse. Cette première étape de gazéification consiste, sous l'effet d'un apport de chaleur (endothermique), à transformer la matière première en produits volatils, qui sont des hydrocarbures gazeux et liquides, ainsi qu'en un résidu carboné, appelé coke.

Cet ensemble de réactions produit un mélange de composition variable en monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), méthane ( $\text{CH}_4$ ), hydrogène ( $\text{H}_2$ ), dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ), ammoniac ( $\text{NH}_3$ ). La teneur de ces différents composés varie en fonction des conditions opératoires (pression, température), de la composition chimique de la charge entrante, et du type de technologie utilisé.

Les réactions principales impliquées dans le processus de gazéification sont les suivantes :

Réaction de gazéification par la vapeur d'eau



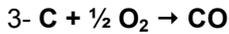
$$\Delta H_{298} = +131 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction de BOUDOUARD



$$\Delta H_{298} = +173 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Réaction de gazéification par l'oxygène



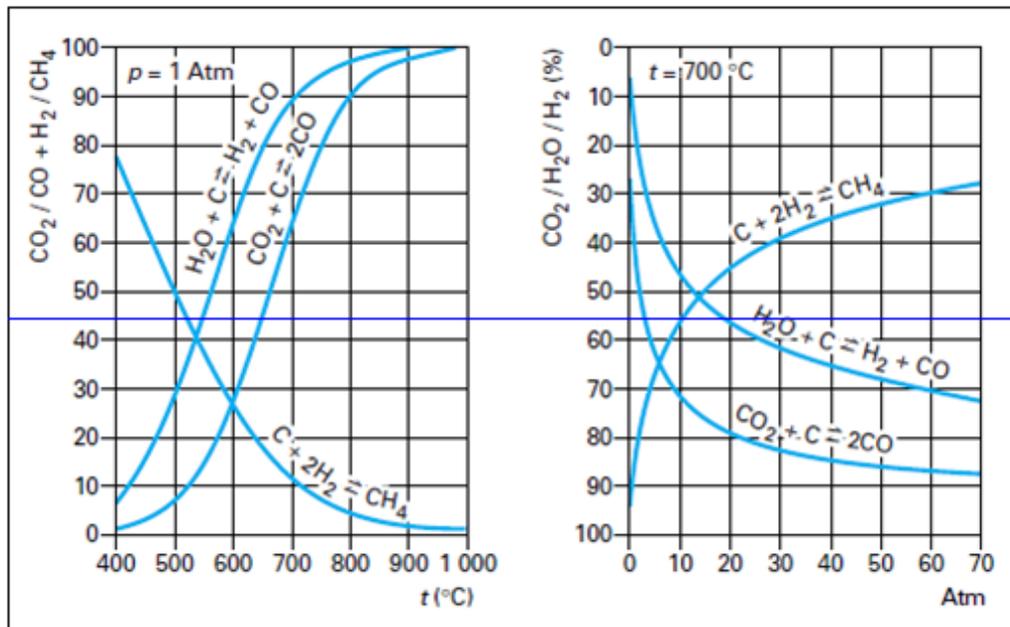
$$\Delta H_{298} = -110 \text{ kJ.mol}^{-1}$$



Où  $\Delta H$  représente la chaleur échangée au cours de la réaction (<0 exothermique et >0 endothermique).

On peut souligner que, suivant les conditions de pression/température, de l'agent de gazéification choisi et de son débit, certaines des réactions seront plus ou moins inhibées, ce qui influera donc sur la composition du gaz de synthèse produit. Aussi, les réactions endothermiques (1 et 2), qui nécessitent un apport d'énergie, sont rendues possibles grâce à l'exothermicité des autres réactions (3), ou, pour certaines technologies, à un apport d'énergie extérieure.

Ces équilibres thermochimiques sont représentés dans la figure ci-dessous :



*Variations des constantes d'équilibre des réactions de gazéification*

*(Technique de l'ingénieur, G 2 050)*

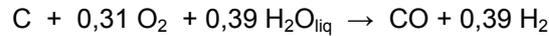
A partir de cette figure, on peut déduire la variation de la composition finale d'équilibre du gaz de synthèse en fonction des conditions thermochimiques imposées par la technologie retenue. On observe, par exemple, que dans une technologie à basse pression et à haute température, il y aura peu de formation de méthane, mais au contraire, le syngas aura des teneurs en CO et  $\text{H}_2$  élevées. Dans ces conditions, on produira un syngas avec un PCI moins élevé que pour un procédé à haute pression/basse température, qui produirait plus de  $\text{CH}_4$ . De ce fait, le choix de la technologie doit être étudié en fonction de la matière première à traiter, mais aussi en fonction du choix du mode de valorisation final du syngas.

Notons que pour un traitement thermochimique le résultat final n'est pas gouverné par la thermochimie mais surtout par la cinétique.

En gazéification auto-thermique, avec apport interne de chaleur par oxydation d'une fraction de la charge entrante, les réactions majoritaires sont :



En combinant les deux réactions et **en imposant l'auto-thermicité**, on a :



Le rendement de gazéification du carbone est :

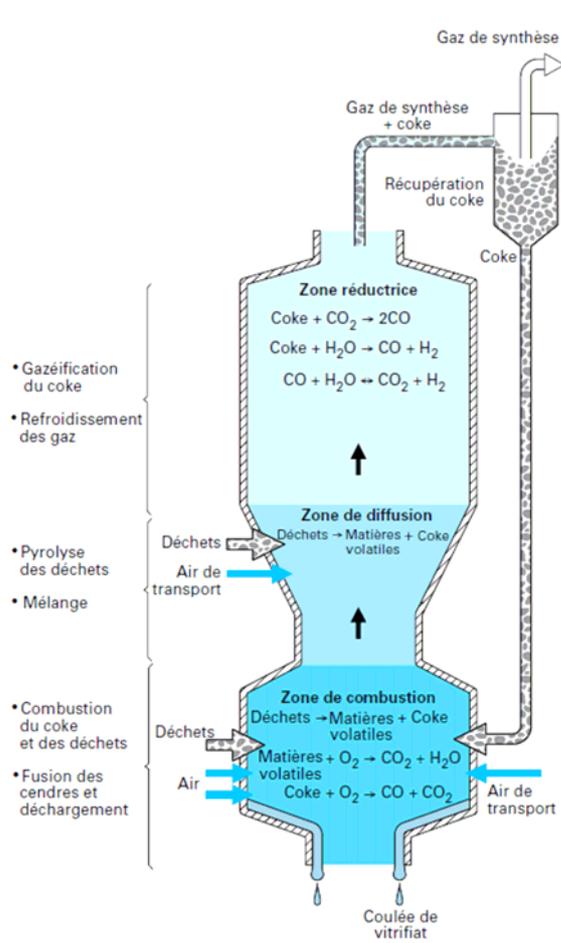
$$\eta_G = (PCI_{CO} + 0,39 PCI_{H_2}) / PCI_C = (282,4 + 0,39 \times 241,8) / 393,5 = 0,95 \text{ (95\%)}$$

Dans la pratique, ce rendement de conversion thermochimique du carbone est cependant plus faible, du fait:

- Des équilibres thermochimiques et des réactions secondaires,
- Des pertes thermiques,
- De l'éventuelle présence d'un ballast azote dans l'agent d'oxydation partielle (air).

**Principe de l'étagement réactionnel en gazéification**

(Technique de l'ingénieur, G 2 050)



Le tableau ci-dessous présente des exemples de composition et de caractéristiques de syngas produit en sortie du gazéifieur en fonction des différences de compositions de la charge, l'agent de gazéification est de l'air mais la technologie utilisée n'est pas connue dans l'étude :

Composition charge		80% charbon	60% charbon	60% charbon	60% charbon
		10% biomasse	40% biomasse	0% biomasse	20% biomasse
Composition gaz produit		10% plastique	0% plastique	40% plastique	20% plastique
H <sub>2</sub>	(% volume)	15,50	12,50	11,50	14,50
CO	(% volume)	13	19	12,50	13
CO <sub>2</sub>	(% volume)	19	16	14,50	14
CH <sub>4</sub>	(% volume)	2,50	3,75	2,50	2
Production	gaz	3,50	3	3,10	3,20
PCI (MJ/Nm <sup>3</sup> )		4,70	7,50	8,40	6
Energie	gaz	16	20,5	22,50	17,50
(MJ/Kg <sub>charge</sub> )					

Le choix de l'agent de gazéification a un effet significatif sur la qualité et les caractéristiques du syngas. En effet, le fait de choisir de l'air comme agent de gazéification, par exemple, implique un effet de ballast par la présence de l'azote, ce qui a pour incidence de diminuer le PCI du gaz de synthèse sortant.

L'agent oxydant utilisé peut-être de l'oxygène quasi pur ou, selon le cas, l'oxygène de l'air (réaction exothermique), ou l'oxygène contenu dans la vapeur d'eau introduite au gazéifieur (réaction endothermique).

La vapeur agissant comme modérateur de la température, un ajustement du rapport O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O permet de contrôler la température d'équilibre de la réaction exothermique. Cette température est essentiellement fonction du procédé de gazéification choisi et, en particulier, de la forme sous laquelle les cendres seront évacuées (fondues par exemple pour la technologie JFE).

L'influence du choix de l'agent de gazéification sur la composition gaz de synthèse est présentée dans le tableau suivant à partir d'exemple, où la technologie de gazéification n'est pas connue :

Composition,	Gazéification à l'air		Gazéification à l'O <sub>2</sub>	
	(% masse)	(% volume)	(% masse)	(% volume)
<b>CO</b>	23,9	20,2	30,4	22,3
<b>CO<sub>2</sub></b>	19,7	10,2	64,0	30,0
<b>H<sub>2</sub></b>	1,8	20,5	4,6	46,5
<b>H<sub>2</sub>O</b>	5,6	7,3	0,1	0,1
<b>CH<sub>4</sub></b>	0,1	0,1	0,7	0,9
<b>N<sub>2</sub></b>	48,9	41,3	0,2	0,2

Ainsi, le PCI du gaz combustible produit par gazéification, dépend du type de déchet traité, mais surtout de l'agent de gazéification utilisé :

- ✓ La gazéification à l'air, la plus répandue, conduit à un gaz pauvre contenant 55 à 60 % d'azote avec un PCI allant de 4,2 à 7,5 MJ/Nm<sup>3</sup>.
- ✓ La gazéification par des mélanges air/vapeur d'eau conduit, par la présence du ballast azote introduit par l'air, à la génération de gaz pauvres (PCI < 7,9 MJ/Nm<sup>3</sup>),
- ✓ La gazéification par utilisation de mélanges oxygène/vapeur d'eau, par suppression du ballast azote, permet de produire des gaz combustibles à contenu énergétique intermédiaire (7,95 MJ/Nm<sup>3</sup> < PCI < 15,9 MJ/Nm<sup>3</sup>) entre gaz pauvres et gaz riches (PCI > 25,1-35,1 MJ/Nm<sup>3</sup>). La gazéification à l'oxygène permet ainsi d'augmenter le pouvoir calorifique du gaz produit, mais nécessite des consommations importantes d'oxygène industriel, ou l'installation d'unités de séparation de l'air (ASU), couplées au gazéifieur.

## 1.4. PRINCIPLE DU PROCÉDÉ DE GAZÉIFICATION

Le principe de la gazéification d'un solide consiste à le chauffer en atmosphère réductrice (défaut d'air) et enrichie en vapeur d'eau et/ou en dioxyde de carbone (appelé agents de gazéification), en minimisant l'oxydation de la matière volatile émise. Le carbone fixe, formé par pyrolyse, se mettra donc à réagir avec les agents de gazéification dans des réactions endothermiques, à des températures de 800 à 900°C. Pour pouvoir produire, *in situ*, ces réactions endothermiques, l'apport d'énergie est en général réalisé par la combustion partielle (CO) d'une fraction de la charge en présence d'air ou d'air enrichi : ces procédés sont appelés auto-thermiques, comme le sont la plupart des procédés actuellement disponibles commercialement. A l'inverse, on distingue les procédés allothermiques qui utilisent une source extérieure d'énergie, calorifique ou électrique. Dans le premier cas, l'énergie est fournie par combustion ménagée dans une chambre adjacente, et transférée au gazéifieur par un média caloporteur (sable, billes,...). Dans le second cas, l'énergie calorifique est fournie par un apport électrique direct à la charge (torche à plasma).

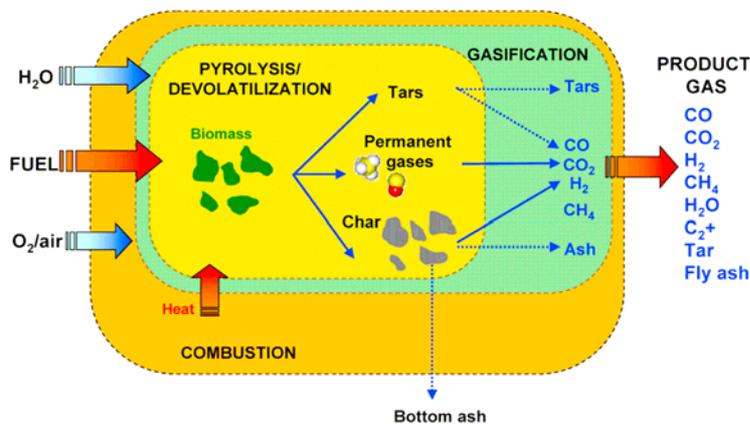


Schéma illustrant les processus de pyrolyse/dévolatilisation de la charge solide et ceux de reformage/gazéification des gaz et du char produits.

**Les différentes technologies de gazéifieur**, actuellement utilisées, peuvent être classées en six groupes :

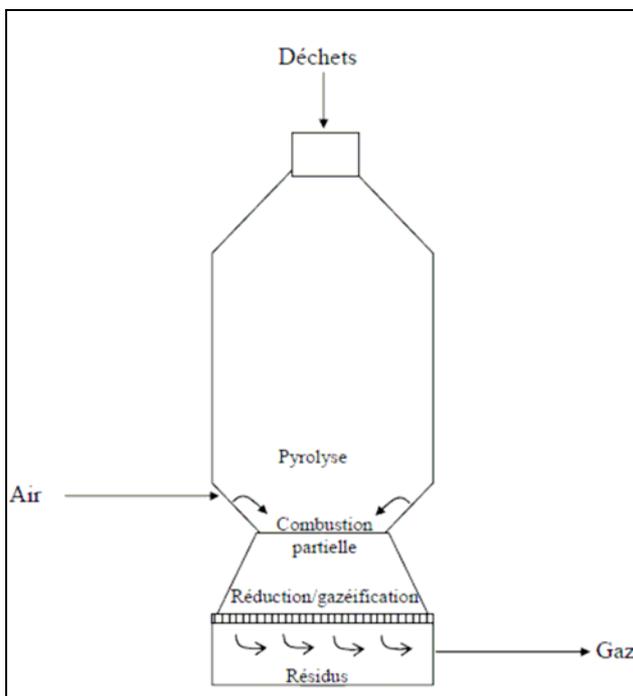
- Les gazéifieurs à lits fixes co-courant et contre-courant
- Les gazéifieurs à lits fluidisés denses ou circulants
- Les gazéifieurs à lits entraînés
- Les gazéifieurs à four tournant
- Les gazéifieurs à sole rotative
- Les gazéifieurs indirects
- Les gazéifieurs à arc à plasma

## 1.5. PROCÉDÉS DE GAZÉFICATION

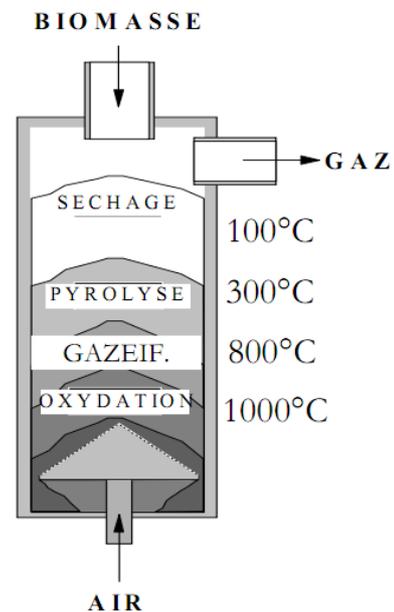
Cette partie présente une synthèse du rapport publié en Juin 2004 par G. Antonini et M. Hazi s'intitulant « *Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification* ».

### 1.5.1. LES GAZÉFIEURS À LITS FIXES CO-COURANT ET CONTRE-COURANT

Le principe de fonctionnement de ce type de gazéifieur est de traiter la charge sur lit fixe dans lequel la charge est soit mise en contre-courant de l'agent de gazéification, soit en co-courant. Dans les procédés à lit fixe à contre-courant le combustible solide est généralement introduit par la partie supérieure alors que l'air et la vapeur d'eau nécessaires à la gazéification sont introduits par le bas. Alors que dans le procédé en co-courant les deux réactifs, agent et charge, sont introduits en amont du réacteur. Une grille permet de retenir le lit et d'évacuer les cendres.



Procédé de gazéification à lit fixe **co-courant**



Procédé de gazéification à lit fixe **contre-courant**

En co-courant (voir schéma ci-dessus), la charge, en descendant dans le réacteur, va d'abord subir un séchage. Puis s'effectuera la pyrolyse, en absence d'air et avec la température qui augmente en s'approchant de la zone d'oxydation. Ensuite la charge est mise en contact avec de l'air afin de l'oxyder partiellement et de produire la chaleur nécessaire aux autres réactions endothermiques. Enfin la réduction du réactif se fait dans la zone de gazéification. Le gaz de synthèse est enfin récupéré en aval du réacteur, séparé des cendres.

L'avantage du procédé à co-courant est d'obtenir un syngas avec une teneur en goudrons plus faible par rapport au procédé à contre-courant puisque que le gaz est récupéré dans la zone de gazéification, où la température est très élevée (craquage thermique), et non dans la zone de pyrolyse, qui est la réaction qui produit les goudrons. En revanche, au contraire du cas à contre-courant, la charge ne peut pas être chauffée et séchée en entrée du gazéifieur par les gaz chauds, puisque qu'ils sont récupérés en aval. Ces gazogènes doivent donc être utilisés avec des combustibles solides relativement secs (typiquement 15% d'humidité). De plus cette technologie implique une granulométrie bien plus fine (quelques  $\text{cm}^3$ ).

Les avantages de la technologie à contre courant sont donc de pouvoir fonctionner avec des combustibles solides éventuellement humides et d'être relativement peu sensible à la taille de la matière première. Comme indiqué auparavant, l'efficacité thermique de ce gazéifieur est améliorée grâce à la récupération de

la chaleur sensible des gaz chaud directement par la charge entrante. L'inconvénient le plus important reste une teneur en goudron beaucoup trop élevée (100 g/m<sup>3</sup> contre 0,1 à 1 g/m<sup>3</sup> pour la technologie co-courant).

Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
Babcock & Wilcox Volund systems	Gazéifieur atmosphérique à lit fixe contre-courant	Babcock & Wilcox Volund <a href="http://www.babcock.com">www.babcock.com</a> (Danemark)	Harboore (1993), Haslev (1996), Nyborg (1996), Ansager (2001), (Danemark) Ezanville et Havre, (France)
Nippon Steel (NS)	Gazéifieur pressurisé à lit fixe co-courant	Nippon Steel <a href="http://www.nsc.co.jp/en">www.nsc.co.jp/en</a> (Japon)	4 unités opérationnelles (Japon)
Xylowatt	Gazéifieur atmosphérique à lit fixe co-courant	Xylowatt <a href="http://www.xylowatt.com">www.xylowatt.com</a> (Suisse)	Ramnagaram (1998), Davanagere (2000), Tahafet (2001), (Inde) Bulle (2001, Suisse)
Procédé BGL (Lurgi à cône rotatif)	Gazéifieur pressurisé à lit fixe contre-courant	Lurgi <a href="http://www.lurgi.com">www.lurgi.com</a> (Allemagne)	7 unités, Dresden (Allemagne)
Lurgy Dry-Bottom	Gazéifieur pressurisé à lit fixe contre-courant	Lurgi <a href="http://www.lurgi.com">www.lurgi.com</a> (Allemagne)	Sasol (Afrique du sud) DCG (US) Shanxi (Chine)

Il existe aussi les procédés étagés, type Compact Power, Thermoselect, PKA : ils ressemblent aux procédés à co-courant mais les deux étapes de pyrolyse et de gazéification sont réalisées dans des réacteurs distincts, ce qui permet un contrôle séparé.

Les procédés à lit fixe sont généralement de faible puissance, car il y a une limitation liée au transfert de chaleur / matière dans ce type de réacteur (puissance max. ~ 15 MW<sub>sur PCI</sub>).

### 1.5.2. LES GAZÉFIEURS À LITS FLUIDISÉS DENSES OU CIRCULANTS

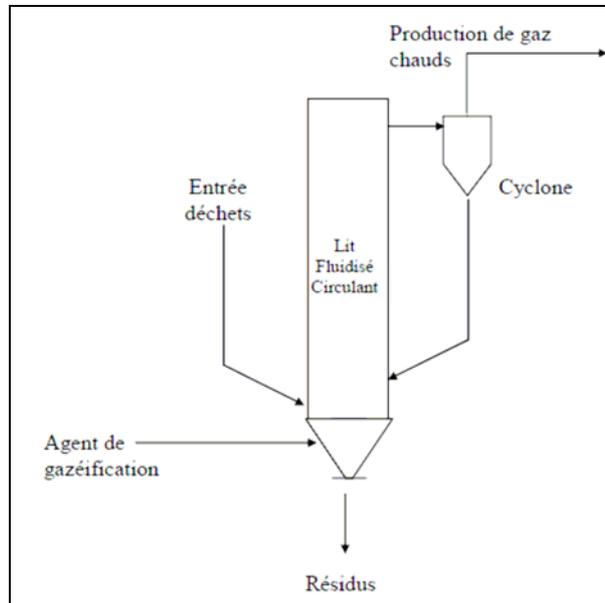
Dans un gazéifieur à lit fluidisé dense, la charge à gazéifier, est introduite, puis mélangée au sein d'un lit de solides particuliers inertes, mis en suspension par un gaz vecteur, dit gaz de fluidisation. Le solide, constituant le lit, agit alors en tant que média caloporteur, et la dispersion solide-solide se comporte alors comme un milieu réactionnel, à température uniforme.

L'intérêt des lits fluidisés est l'uniformité du traitement (pas de points chauds) et les forts coefficients de transfert interne de chaleur et de masse, la minimisation des pertes de charge (comparées à celles du lit fixe), et la possibilité d'alimentation en continu de la charge. Les procédés à lit fluidisé nécessitent un broyage préalable du combustible pour l'emmener à une granulométrie de 50 à 100 µm. La température de fonctionnement est de l'ordre de 850°C à 1000°C et ne doit pas dépasser le point de ramollissement des cendres sous peine de créer leur agglomération au sein du lit.

Les vitesses de fluidisation en lit dense sont de l'ordre de 0,8-2 m/s, sont juste suffisantes pour mettre les particules de combustible en suspension, sans qu'il y ait entraînement, mais permettent également d'assurer l'apport d'agent d'oxydation partielle, nécessaire à l'entretien des réactions de gazéification. Le problème de

cette technologie est de maintenir le niveau du lit lors de variation des caractéristiques du combustible (problèmes de stratification pour les déchets ménagers par exemple) ou de son alimentation.

Le lit fluidisé circulant permet un mouvement continu de la phase solide grâce des vitesses de fluidisation plus importante (de l'ordre de 4 à 8 m/s) ce qui efface le problème de maintien du lit. Dans cette seconde technologie un cyclone en sortie de réacteur permet la séparation de la phase gazeuse et solide, et ce dernier est ensuite réintroduit à la base du réacteur.

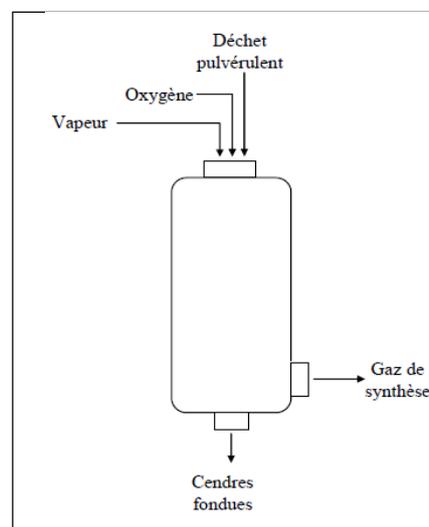


Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
Procédé HTW	Gazéifieur à lit fluidisé circulant sous pression	Uhde <a href="http://www.uhde.eu">www.uhde.eu</a>	Berrenrath (Allemagne) Nihma (1998, Japon)
Biosyn	Gazéifieur à lit fluidisé dense	Energem <a href="http://www.energem.com">www.energem.com</a> (Québec)	Energem (2001, Québec)
Procédé Carbona	Gazéifieur pressurisé à lit fluidisé dense (légèrement pressurisé 2bar)	Enviropower (Finlande)	Tampere (1993, Finlande) Granite Falls (1995, US) Skive (2009, Danemark)
Lurgi CFB	Gazéifieur à lit fluidisé circulant à pression atmosphérique	Lurgi <a href="http://www.lurgi.com">www.lurgi.com</a> (Allemagne)	AMER-9 (Pays-Bas, 83 MW) Rüdersdorf (Allemagne, 100 MW) Pöls (Autriche, 27MW)
FW CFB ou FW CFB pressurisé	Gazéifieur à lit fluidisé circulant	Foster Wheeler Energia Oy <a href="http://www.fwc.com">www.fwc.com</a> (Finlande)	NSE Biofuels Oy et Corenso United (2008 et 2000, Finlande) Electrabel (2002, Belgique) Lahti (1998, Finlande) Norrundet (1984, Suède) Rodao (Portugal)

TPS Termiska	Gazéifieur atmosphérique à lit fluidisé circulant	TPS <a href="http://www.tps.se">www.tps.se</a> (Suède)	Studsvik (1985, Suède) Grève, Chianti (1992, Italie) Selby (2000, UK)
--------------	---	--	---

### 1.5.3. LES GAZÉIFIEURS À LITS ENTRAÎNÉS

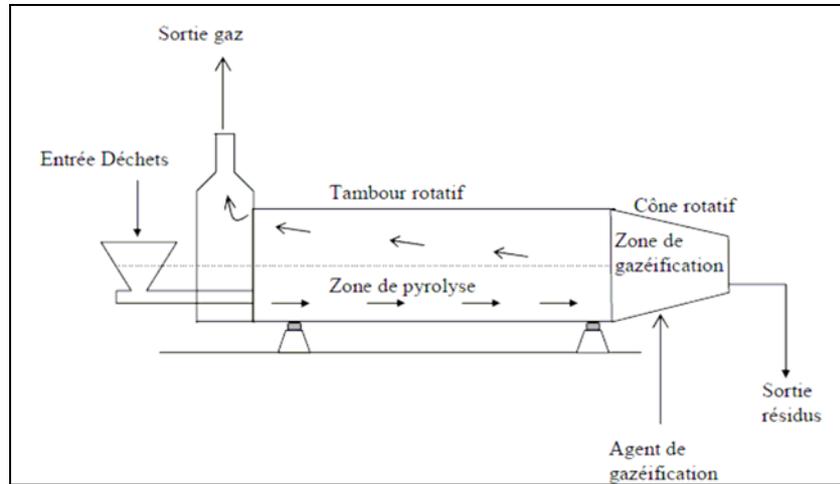
Dans les réacteurs à lits entraînés, la vitesse des particules à gazéifier est proche de celle des gaz gazéifiants, ce qui représente la différence majeure avec les lits fluidisés. Ces conditions sont permises grâce à des vitesses de gaz élevées (plus de 8 m/s). On injecte la charge finement pulvérisée dans un jet d'oxygène et de gaz inerte pour certains procédés. La réaction se produit alors au milieu d'un nuage de très fines particules. En plus de réduire sensiblement les pertes de charge provoquées par un lit, ce procédé a l'avantage d'atteindre des hautes températures ce qui a pour effet de réduire par craquage thermique la teneur en goudrons. Les réactions se faisant à hautes températures, les cendres sont récupérées sous forme liquide. L'inconvénient majeur est de réduire les temps de séjour nécessaires à la gazéification.



Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
Procédé Shell	Gazéifieur pressurisé à lit entraîné	ThyssenKrupp <a href="http://www.ThyssenKrupp.com/uhde">www.ThyssenKrupp.com/uhde</a> (Allemagne)	Fort McMurray (2009, Canada) Gdansk et Long Lake (2007 et 2003, Pologne)
Procédé Noell	Gazéifieur pressurisé à lit entraîné	Noell <a href="http://www.babcocknoell.de">www.babcocknoell.de</a> (Allemagne)	Schwarze Pumpe (Allemagne) Middleborough (Angleterre)
GSP-Process (même techno. que Noell)	Gazéifieur pressurisé à lit entraîné	Future Energy <a href="http://www.future-energy.de">www.future-energy.de</a> (Allemagne)	Freiberg (2002, Allemagne)
Lurgi MPG	Gazéifieur pressurisé à lit entraîné	Lurgi <a href="http://www.lurgi.com">www.lurgi.com</a> (Allemagne)	212 unités dans 68 usines dans le monde (Charbon, pétrole, résidu, gaz)
Carbo V	Pyro-gazéification à lit entraîné	Choren <a href="http://www.fee-ev.de">www.fee-ev.de</a> (Allemagne)	Freiberg (2003, Allemagne)

#### 1.5.4. LES GAZÉFIEURS À FOUR TOURNANT

Ce procédé utilise des fours rotatifs horizontaux légèrement inclinés, divisés en deux zones, fonctionnant à contre courant entre la charge et les gaz de pyro-gazéification. Le tambour rotatif permet le contrôle du temps de séjour du combustible suivant sa vitesse de rotation jusqu'à gazéification.



Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
Pit-Pyroflam	Pyrogazéifieur atmosphérique à deux étages	Basse Sambre <a href="http://www.tpf-bs.be/">http://www.tpf-bs.be/</a> (Belgique)	Budapest (1996, Hongrie) Reykjavik (2005, Islande)

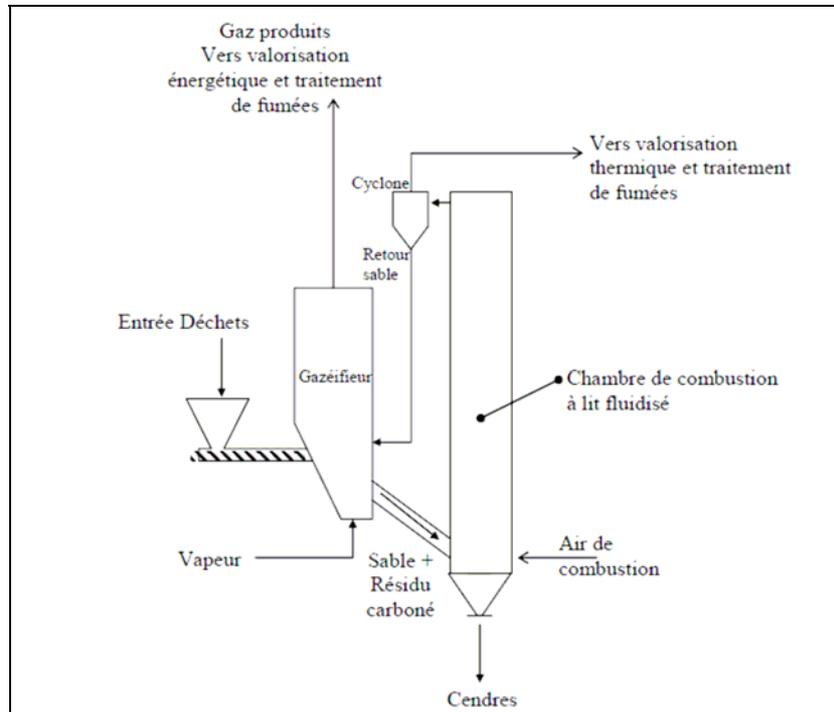
#### 1.5.5. LES GAZÉFIEURS À SOLE ROTATIVE

La base du réacteur est dans ce cas une sole rotative ce qui le distingue des autres technologies. La grille rotative à la base du réacteur est utilisée, entre autre, dans la technologie Lurgi Dry-Bottom comme extracteur de cendres.

Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
Oxy-Reducer		Citron <a href="http://www.citron.ch">www.citron.ch</a> (Suisse)	Le Havre (1999, France), arrêtée en 2010.
UMICORE	Gazéifieur à lit fixe contre-courant (multi-étagée)	NESA (Belgique)	Bergish Gladbach – Allemagne (2 unités en 1980 et 1990) Monthey (Suisse) Rocheft-sur Nenon (FRC)
Procédé Lurgi à sole rotative	Gazéifieur à lit fixe	Lurgi <a href="http://www.lurgi.com">www.lurgi.com</a> (Allemagne)	

### 1.5.6. LES GAZÉFIEURS INDIRECTS

On parle de gazéfiereurs indirects lorsque la gazéification se fait en chambres séparées. Par exemple pour le procédé FICFB ci-dessous, la gazéification se fait en lit fluidisé dense par action de la vapeur. L'apport d'énergie nécessaire aux réactions de gazéification est réalisé par la circulation d'un sable chaud issu d'un lit fluidisé circulant où a lieu la combustion du résidu carboné issu de la chambre de gazéification.



Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
DFB (Dual Fluidised Bed)	Chambre de gazéification à lit fluidisé (bouillonnent ou dense)	REPOTEC (Autriche)	Zeltweg (1998, Autriche)
	Chambre de combustion à lit fluidisé circulant		Gussing (2000, Autriche) Oberwart (Autriche) GDF Suez (France)

### 1.5.7. LES GAZÉFIEURS À ARC À PLASMA

Les gazéfiereurs à arc à plasma sont, contrairement à la majorité des procédés de gazéification, des procédés allothermiques, c'est-à-dire que l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques mises en jeu est fournie par un apport électrique. Dans cette technologie on cherche à gazéifier la charge comme dans les procédés courants, mais ici aucune combustion partielle n'est nécessaire car l'apport d'énergie sera apporté par l'arc à plasma qui produit de très hautes températures. Ces très hautes températures permettent, de plus, une meilleure épuration du syngas et particulièrement des goudrons.

Une présentation non-exhaustive des fournisseurs de cette technologie est disponible dans le tableau ci-dessous. Une étude réalisée pour le compte de l'ADEME par ENVALYS est disponible en ligne est décrite de façon exhaustive la technologie par torche à plasma de PlascoEnergy Group en comparaison avec d'autres fournisseurs.

Cette étude est présente sous l'intitulé : « étude d'évaluation technique, environnementale et économique du procédé de gazéification de déchets par torche à plasma de PlascoEnergy Group »

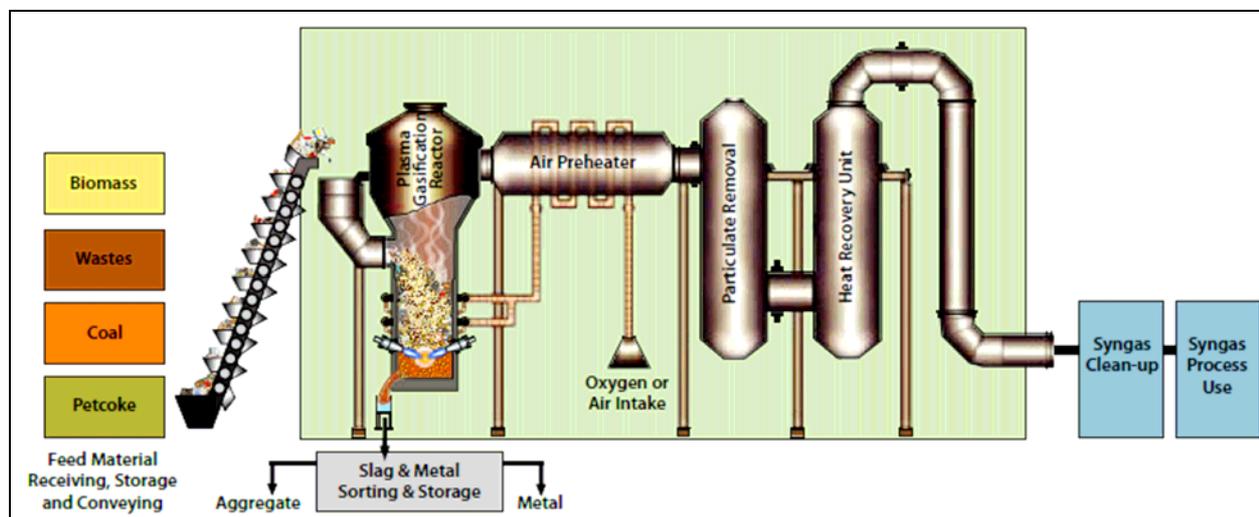


Schéma Alter NRG Plasma Gasifier (Westinghouse Plasma Corporation)

Technologie	Caractéristiques	Fournisseur	Réalisations
Plasco Energy Group	Gazéification à arc à plasma	Plasco Energy Group <a href="http://www.plascoenergygroup.com">www.plascoenergygroup.com</a> (Canada)	Ottawa (2008, Canada) Castellgati (pilote en projet avec HERA, Espagne) CWMC (en projet au Canada)
Hera	Gazéification à arc à plasma (groupement avec Plasco)	Hera Holding <a href="http://www.heraholding.com">www.heraholding.com</a> (Espagne)	Ottawa (2008, Canada)
CHO-Power	Gazéification à torche à plasma	Europlasma <a href="http://www.cho-power.com">http://www.cho-power.com</a> (France)	Projet à Morcenx (2011, France)
Alter NRG Plasma Gasifier	Gazéification à torche à plasma	Westinghouse Plasma <a href="http://www.westinghouse-plasma.com">www.westinghouse-plasma.com</a> (USA)	Utashinai et Mihama-Mikata (2002 et 2003, Japon) Pune et Nagpur (2008, Indes) St Lucie (en projet, USA)
Solena	Procédé identique à celui de AlterNRG (collaboration jusqu'en 2005)	Solena Group <a href="http://www.solenagroup.com">www.solenagroup.com</a> (USA)	Madison (pilote AlterNRG)

## 1.6. LISTE DE TECHNOLOGIES DE GAZÉIFICATION (EXEMPLES)

---

**Indice de 1 à 5 :**

- technologie âgée (1) de plus de 40 ans
- à récente (5) de moins de 5 ans

Technologie		Procédé	Agent	Température (en °C)	Pression (en bar)	Combustible	Produit	Indice 1 à 5 Technologie âgée (1) à récente (5)
Lit fixe	co-courant < 5MWt	Xylowatt	air	ND	atm	biomasse	élect/Chaleur	3
		Nippon Steel	air	ND	atm	déchet	chaleur	2
	contre-courant < 20MWt	Babcock	air-vapeur	ND	atm	bois	cogénération	3
		Sasol Lurgi	air	1150-1300	30	charbon	élect/NH <sub>3</sub> /méthanol	1
Lit fluidisé (gamme de puissance, MWt)	10 < Dense > 100	Enerkem	air/O <sub>2</sub>	600-900	<10	biomasse/déchet	élect/biocarburant	5
		Carbona	air-vapeur	ND	20	charbon/ biomasse	ND	3
		Winkler HTW	air-vapeur ou O <sub>2</sub> -vapeur	800-1000	10-30	charbon/ biomasse/déchet	méthanol	2
	Circulant > 20	Foster Wheeler	ND	800-1000	atm	biomasse	ND	3
			air	950-1000	20	biomasse	elect	3
		TPS Termiska	air	ND	atm	biomasse	elect	3
		Lurgi CFB	O <sub>2</sub> -vapeur ou O <sub>2</sub> -CO <sub>2</sub>	800-1050	<1,15	charbon/ biomasse/déchet	ND	2
		Ebara TwinRec	ND	600-800	5-16	déchet	ND	3-4
		Westinghouse KRW	air/O <sub>2</sub>	850-1050	20	charbon	élect	4
	Procédés U-Gas	air/O <sub>2</sub>	1000	3-30	ND	ND	2-3	
	Lit entraîné > 100 MWt	Carbo-V	air/O <sub>2</sub>	1200-1600	30-40	biomasse	élect/chaleur/ biocarburant	4-5
		Lurgi MPG	O <sub>2</sub> /vapeur/ CO <sub>2</sub>	1200-1450	30-75	boues/ goudrons/DIB	ND	2-3
		Shell	O <sub>2</sub> /vapeur	1300-1400	50	charbon/coke de pétrole	ND	2-3
Shell et Prenflo		oxygène (85 à 95%)	1400-1700	20-30	charbon	élect	4	
Noell		air/O <sub>2</sub>	1200-1700	25-30	boue de step/ charbon/biomasse	ND	4	
Four tournant	Pit-Pyroflam	air	750-850	atm	DIB	ND	3	
Sole rotative	Lurgy Dry-Bottom	air-vapeur ou O <sub>2</sub> -vapeur	<1200	sous-pression	charbon	gaz de substitution/ NH <sub>3</sub>	2	
	Lurgi BGL	O <sub>2</sub> -vapeur	1600-530	24	charbon/ déchet	méthanol	2	
Gazéifieur indirect	FICFB Babcock	vapeur H <sub>2</sub> O	750-900	atm	biomasse	élect/chaleur	4	
Plasma	Plasma Westinghouse Gasifier	ND	1250	atm	déchet	ND	5	
	CHO-Power	ND	1200	atm	biomasse/ déchet	ND	5	

**TABLEAU 1 : Récapitulatif des technologies de gazéification et de leurs caractéristiques**

(Production RECORD/Cadet International, tableau non-exhaustif)

ND : non défini

Technologie	Procédé	PCI	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Ar	C <sub>n</sub> H <sub>m</sub>	HCl	H <sub>2</sub> S	
Lit fixe	co-courant	Xylowatt	5,5 MJ/Nm <sup>3</sup>	25	14	2	49		10					
	contre-courant	Babcock (%Vol,sec)		25-28	15-18	3-5	37-50		7-10	0-2				
		Sasol Lurgi (%Vol)		19	40	9	3,2		30,4			0,5		
Lit fluidisé	dense	Enerkem, air (%Vol)		10,3	9,5	4,2	55,8		14,1			0,8	5,3	
		Enerkem, O <sub>2</sub> /vapeur (%Vol)		20,4	11,8	10	0,1		41,1			0,8	0,7	
		Carbona (%Vol,sec)	3,5-5 MJ/Nm <sup>3</sup>	22-14	15 - 20	3-2	45-55		10-14					
		Winkler HTW (%Vol)		26,3	33,3	6,7	3,7		30					
	circulant	Foster Wheeler, atm (%Vol)	2-3,5 MJ/Nm <sup>3</sup>	4,6	5,9	3,4	40,2		12,9					
		Foster Wheeler, pressurisé (%Vol)	5,3-6,3 MJ/Nm <sup>3</sup>	16-19	9,5-12	5,8-7,5	48-52		14,4-17,5					
		Lurgi CFB (%Vol)		41,8	37,9	2,9	0,5		16,9					
Lit entraîné	Carbo-V, air-O <sub>2</sub> (%Vol)	3,5-4 KJ/kg	20,2-22,3	20,5-46,5	0-0,9	41,4-0,2	7,3-0,1	10,6-30						
	Shell (%Vol,sec)		62,2	31,1	2,9	2,6		0,8						
	Shell-Koppers (%Vol,sec)		65,2	25,5		8,2		0,8					0,36	
	GSP process, OMR (%Vol,sec)	9,4 MJ/Nm <sup>3</sup>	49	29	< 0,1	4,5		12					0,28	
	GE-TEXACO (%Vol,sec)		55	33		0,7		11					0,3	
	Noell (%Vol)	7,1 MJ/Nm <sup>3</sup>	49-64	28-29	<0,1	5-6		3-16						
Sole rotative	Lurgi Dry-Bottom (%Vol,sec)		14,8	40,2	11,7	0,3		33						
	Lurgi BGL (%Vol,sec)		54	27,9	7,6	7,3		3,2						
Gazéifieur indirect	FICFB Babcock (%Vol)	12,6 MJ/Nm <sup>3</sup>	26,2	37,7	9,9	3,2		20,3			2,7			
Plasma	Westinghouse (%Vol)	6 MJ/Nm <sup>3</sup>	26,2	9,8	0,7	37,6	22,4	7,6		0,5	0,7	0,022	0,011	

**TABLEAU 2 : Exemple de composition de gaz de synthèse pour différentes technologies de gazéification**

(Production RECORD/Cadet International, tableau non-exhaustif)

## 1.7. TABLEAU DES SITES ET PROJETS DE GAZÉIFICATION DANS LE DOMAINE DES DÉCHETS

---

Le tableau ci-dessous présente **les sites existants et en projets (en 2010) utilisant la technologie de gazéification dans le domaine du traitement des déchets.**

Plusieurs analyses peuvent être faites de ce tableau dans son ensemble car il représente **une liste non exhaustive** des gazéificateurs présents dans le monde :

- Sur plus de 80 installations recensées, plus de 50 se trouvent sur le territoire japonais construit pour la grande majorité par les sociétés japonaises (JFE, Kobelco, Ebara) ces dix dernières années. Le Japon a, depuis 10 à 15 ans, augmenté son parc d'unités de gazéification des déchets pour répondre au problème qui caractérise son territoire, le manque de superficie permettant la mise en place de centres de stockage ou autre centre de gestion des déchets encombrant. Ces unités représentent essentiellement des unités de traitement thermique n'ayant pour objectif que de détruire les déchets avec production d'électricité, après combustion du syngas dans une chaudière, au travers de turbine à vapeur (GTA).
- Les 30 unités restantes se positionnent essentiellement en Europe et en Amérique du Nord. Mais celles-ci sont pour la plupart plus récentes ou sont en projet pour les années à venir. De plus ces projets ont plus pour volonté de valoriser le syngas dans d'autres conditions que dans une chaudière (moteur/turbine à gaz, ...).
- Dans ces 5 dernières années nous observons un fort développement de la technologie à torche plasma au travers de sociétés récentes (Plasco/Era, Enerkem, CHO-Power, Alter NRG). La société Plasco Energy Group Inc focalise par exemple son développement en Amérique du Nord et en Chine.

Dans les pays présentant des unités de tri des déchets, la gazéification vient en complément pour traiter les CSR (combustibles solides résiduels) présent en fin de ligne de triage après récupération de la fraction organique. Ce CSR présente des caractéristiques intéressantes pour la gazéification car ce déchet résiduel est trié et détient un fort PCI (3500-5500 Kcal/Kg).

Nous observons alors plusieurs orientations des sociétés suivant leurs stratégies de développement. Certaines sociétés présentent des technologies du tout déchet (Ordures Ménagères) et d'autres sociétés préfèrent s'orienter vers la valorisation de déchets préalablement calibrés et préparés (CSR par exemple).

**Tableau des sites et projets de gazéification dans le domaine des déchets**  
(Production RECORD/Cadet International, tableau non-exhaustif)

Compagnie	Technologie	Site	Réalisé	Date	Commentaire	Valorisation	
<b>Plasco</b>	Plasma	Ottawa, Canada	Oui	2007	100 t/jr, MSW, unité de démonstration	Moteur à gaz	
		Castellgati, Espagne	Oui	En projet	Unité pilote en projet avec HERA, 4 t/jr, CSR à fort PCI	Moteur à gaz	
		Central Waste Management Commission, Red Deer, Canada	En cours	2012, en projet	300 t/jr, MSW	Moteur à gaz	
		Bahamas	Non		200-400 t/jr, MSW	N.C	
<b>Enerkem</b>	Lit fluidisé dense	Sherbrooke, Québec	Oui	2003	5 t/jr, usine pilote, plusieurs types de déchets	Ethanol	
		Westbury, Québec	Oui	2010	40 t/jr, usine de démonstration, bois traité	Ethanol	
		Edmonton, Canada	En cours	2011	Min 100 000 t/an, OMR	Ethanol	
		Pontotoc, Mississipi	Non	2012-2013	Min 190 000 t/an de MSW	Ethanol	
<b>Alter NRG (Westinghouse, Jacoby Energy)</b>	Plasma, WTE	St. Lucie, USA	En cours	2011	3 000 t/jr, MSW	120 MW <sub>él</sub> (+ 40 MW <sub>él</sub> pour la torche), turbine à gaz	
		Mihama-Mikata, Japon, pour le compte d'Hitachi	Oui	2002	24 t/jr, déchets ménagers et des boues de stations d'épurations urbaines	Électricité (Turbine à vapeur)	
		Utashinai plasma, Japon, pour le compte d'Hitachi	Oui	2003	220 t/jr, résidus de broyages automobiles et des refus de tris de déchets ménagers	Électricité (Turbine à vapeur)	
		Pune, Inde	En cours	2008	67 t/jr, déchets	N.C	
		Nagpur, Inde	En cours	2008	68 t/jr, déchets	N.C	
		Kiplasma Industries and Trade Inc. of Istanbul, Turquie	Non		144 t/jr, déchets	N.C	
<b>Future Energy</b>	gazéifieur à flux entraîné, GSP	Site de Schwarze Pumpe (SVZ), Allemagne	Oui	Gazéifieurs charbon adaptés en 1995 aux déchets	déchets liquides et pâteux	Production d'électricité et de méthanol	
<b>Lurgy</b>	lit fixe équipé de grilles rotatives, FDV		Oui		déchets ménagers, boues, bois contaminés, ...		
	BGL		Oui		2000		35 t/h, déchets ménagers, boues, bois contaminé, ...
<b>JFE</b>	Gazéification intégrée avec lit fluidisé	Japon	Kagamihara City, Gifu	Oui	2003	192 t/jr, MSW	Production de vapeur en chaudière, pour production d'électricité
			Amagi, Asakura and Mitsui Association, Fukuoka	Oui	2003	120 t/jr, MSW	
			Hidaka-chubu Association, Hokkaido	Oui	2003	38 t/jr, MSW	
			Morioka Shiwa Area Association, Iwate	Oui	2003	160 t/jr, MSW	
			Saiki Area Association, Oita	Oui	2003	110 t/jr, MSW	
			Fukuyama Recycle Power Corp., Hiroshima	Oui	2004	314 t/jr, RDF	
			Ibaraki Environnement Protection Foundation, Ibaraki	Oui	2006	145 t/jr, MSW	
			Aki Area Association, Shimane	Oui	2006	80 t/jr, MSW	
			Hamada Area Association, Kochi	Oui	2006	98 t/jr, MSW	
		Chikushino, ogori and Kiyama Association, Fukuoka	Oui	2008	250 t/jr, MSW		
	Malagrotta (Rome), Italie	Oui	2008	308 t/jr, RDF	Chaudière, production de vapeur (GTA, 10 MW <sub>él</sub> )		

**Suite (2/3) du tableau des sites et projets de gazéification dans le domaine des déchets**  
 (Production RECORD/Cadet International, tableau non-exhaustif)

Compagnie	Technologie	Site	Réaliser	Date	Commentaire	Valorisation
<b>Ebara</b>	Lit fluidisé, TwinREC	Aomori, Japon	Oui	2001	135 000 t/an, déchets+boues d'épuration, 2x 40 MW thermique	17 MW <sub>él</sub>
	Lit fluidisé, TwinREC	Sakata, Japon	Oui	2002	196 t/jr, OM + boues d'épuration, 2x 12,3 MW thermique	2 MW <sub>él</sub>
	Lit fluidisé, TwinREC	Kawaguchi, Japon	Oui	2002	125 000 t/an, OM + cendre d'incinération, 3x 21 MW thermique	12 MW <sub>él</sub> + 35 t/h de vapeur
	Lit fluidisé, TwinREC	Kurobe, Japon	Oui	2000	62,4 t/jr, déchets plastiques+...	7,5 MW thermique
	Lit fluidisé, TwinREC	Lida, Japon	Oui	2003	93 t/jr, OM, 2x 4,5 MW thermique	780 kW <sub>él</sub>
	Lit fluidisé, TwinREC	Seki, Japon	Oui	2003	160 t/jr, OM, 3x 7,3 MW thermique	2 MW <sub>él</sub>
	Lit fluidisé, TwinREC	Ube City, Japon	Oui	2003	200 t/jr, OM, 3x 9,5 MW thermique	4 MW <sub>él</sub>
	EUP	Ube City, Japon	Oui	1999	30 t/jr, déchets plastiques, Usine pilote	Syngas pour la production d'ammoniac
	EUP	Ube City, Japon	Oui	2002	65 t/jr, déchets plastiques	Syngas pour la production d'ammoniac
	EUP	Kawasaki, Japon	En cours	2003	2 x 98 t/jr, déchets plastiques	Syngas pour la production d'ammoniac
	N.C	Nagareyama, Japon	Oui	2004	207 t/jr, OM	3 MW <sub>él</sub>
	N.C	Tokyo Rinki Recycle Power, Japan Ebara	Oui	2006	550 t/jr, OM	23 MW <sub>él</sub>
	N.C	Shiga Area Clean Union, Japon	Oui	2007	180 t/jr, OM	3 MW <sub>él</sub>
	N.C	Chuno Union, Japon	Oui	2003	168 t/jr, OM	2 MW <sub>él</sub>
ICFG	Ebara Corporation, Sodegaura R&D Lab	Oui		15 t/jr, OM, Usine pilote	Turbine à gaz	
<b>Thermoselect</b>	Pyrogazéifieur atmosphérique à deux étages	Karlsruhe, Allemagne	Oui	1998-2004 (arrêt pour des raisons commerciales)	225 000 t/an, MSW	N.C
		Chiba, Japon	Oui	1999	100 000 t/an de déchets	N.C
		Mutsu, Japon	Oui	2003	140 t/jr, déchets	1.2 MW <sub>él</sub> (2x Moteur gaz)
		Tokushima, Japon	Oui		120 t/jr, MSW	N.C
		Nagasaki, Japon	Oui		300 t/jr, MSW	8 MW <sub>él</sub>
<b>Kobelco</b>	Lit Fluidisé	Kazuno, Japon	Oui	2002	60 t/jr, General waste	N.C
		Aki, Japon	Oui	2002	130 t/jr, General waste	1,3 MW <sub>él</sub>
		Nakatsugawa, Japon	Oui	2004	98 t/jr, General waste	900 kW <sub>él</sub>
		Ono-Katsuyama, Japon	Oui	2006	84 t/jr, Municipal combustible waste	N.C
		Nemuro-Hokubu, Japon	Oui	2007	62 t/jr, Combustible waste	N.C
		Sashima, Japon	Oui	2008	206 t/jr, Municipal combustible waste	3 MW <sub>él</sub>
		Sagamihara City, Japon	Oui	2010	525 t/jr (175 t/jr x 3 fours)	Turbine à vapeur, 10 MW <sub>él</sub>

**Suite (3/3) du tableau des sites et projets de gazéification dans le domaine des déchets**  
**(Production RECORD/Cadet International, tableau non-exhaustif)**

Compagnie	Technologie	Site	Réaliser	Date	Commentaire	Valorisation
<b>Nippon steel</b>	Lit fixe co-courant, pressurisé	Ibaraki, Japon	Oui	1980	135 000 t/an	5 MW <sub>él</sub>
		Akita, Japon	Oui	2002	120 000 t/an	7,7 MW <sub>él</sub>
		Kazusa, Japon	Oui	2002	70 000 t/an	2,3 MW <sub>él</sub>
		Oita, Japon	Oui	2003	115 000 t/an	9,5 MW <sub>él</sub>
		Yangsan City, Corée	Oui	2007	200 t/jr	Chaleur
		Kita-Kyishu City, Japon	Oui	2007	720 t/jr	23,5 MW <sub>él</sub>
		Fukuroi City, Japon	Oui	2008	132 t/jr, OM	1,7 MW <sub>él</sub>
<b>Pit-Pyroflam</b>	Pyrogazéifieur atmosphérique à deux étages, four tournant	Budapest, Hongrie	Oui	1996 - Arrêté aujourd'hui	Déchets solides, déchets des aéroports, (problème d'étanchéité du réacteur)	Récupération et valorisation de chaleur
		Reykjavik, Islande	Oui	2005	41 t/jr, OM et DIB	
<b>Mitsui Recycling 21 (R21)</b>	Pyrogazéifieur, four tournant	Toyohashi, Japon	Oui	2002	400 t/jr, OM	8,7 MW <sub>él</sub> (turbine à vapeur)
<b>OE Gasification</b>	Gazéifieur co-courant (SK 1000)	Heanam, Corée du sud	Oui	2003	20 t/jr, OM	Chaudière
		Gangjin, Corée du sud	Oui	2006	25 t/jr, OM	Chaudière
		Bosung, Corée du sud	Oui	2001	45 t/jr, OM	2 MW <sub>th</sub> (Chaudière)
		Pyungshan, Corée du sud	Oui	2007	25 t/jr, OM	Chaudière
		Hapchon, Corée du sud	Oui	2007	20 t/jr, OM	Chaudière
<b>Citron</b>	Oxy-Reducer, sole rotative	Le Havre, France	Oui	1999 - Arrêt de l'installation en 2010	batteries, DEEE, RBA, boues	recyclage des métaux lourds
<b>OP System</b>	Pyrogazéification	Lacq, France	Oui	2009	22 t/jr, DIB	4 MW <sub>él</sub>
<b>CHO-Power</b>	Plasma	Morcenx, France	En cours	2011	55 000 t/an, biomasse et déchets triés	12 MW <sub>él</sub>
<b>TPS</b>	lit fluidisé circulant	Greve, Italie	Oui	1992 - à l'arrêt aujourd'hui	OM, ne semble n'avoir jamais fonctionné à plein régime	N.C
<b>NESA</b>	Four à sole tournante	ZANDERS, Berglish Gladbach, Allemagne	Oui	1980 pour la 1 <sup>ère</sup> unité	4 000 kg/h de boues, des solvants résiduaux et des déchets de papier et de bois	Chaudière
				1990 pour la 2 <sup>ème</sup> unité	5 476 kg/h de boues industrielles et 360 kg/h d'eau contenant des solvants	

## 1.8. TABLEAU DES AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES DIFFÉRENTS PROCÉDÉS POUR LA GAZÉIFICATION DES DÉCHETS

Procédé	Température (°C)	Pression (bar)	Simplicité de conception	Faible teneur en goudrons du gaz	Flexibilité combustible		Taux de conversion	Application déchets	
					Humidité	Granulométrie, type			
Lit fixe	Co- courant	1200	Atm	+	+	-	-	+	- Existante - Tout type de déchets
	Contre- courant	1100 - 1300	Atm - 30	+	-	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	Pas de projet identifié
Lit Fluidisé	Dense	600 - 1000	Atm - 30	<b>0</b>	<b>0</b>	-	+	-	- Courante - Tout type de déchets
	Circulant	600 - 1000	Atm - 30	<b>0</b>	<b>0</b>	-	+	+	- Peu d'application
Lit entraîné	1200 - 1700	20 - 75	-	+	<b>0</b>	-	+	+	-Essentiellement pour les déchets liquides, pâteux et solides fins
Plasma (primaire, vitrification intégrée)	1200 - 1300	atm	-	+	<b>0</b>	-	+	+	- Emergentes - Tout type de déchet

*Source : RECORD/Cadet International*

Critères d'évaluations :

- + Satisfaisant
- 0 Neutre
- Insatisfaisant

## 1.9. LES DIFFÉRENTS MODES DE VALORISATION DU SYNGAS

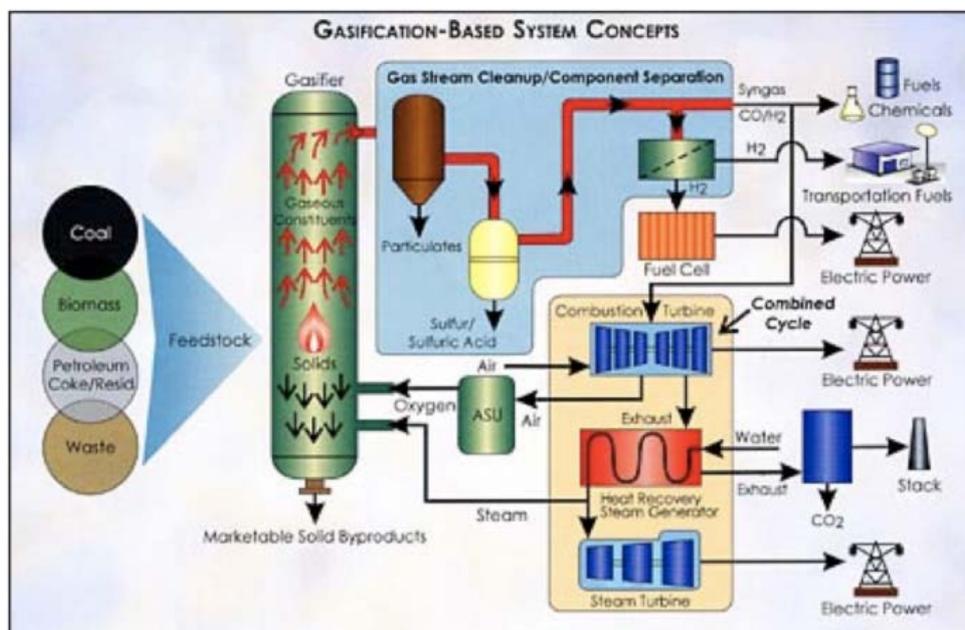
Le gaz de synthèse peut être valorisé de différentes façons. Le choix du mode de valorisation dépend du type de combustible gazéifié, de la technologie et des conditions opératoires, puisque ces derniers conditionnent la composition des gaz de synthèse.

Différents modes de fonctionnement sont envisageables en gazéification :

- ✓ **Gazéification intégrée** (ensembles gazéifieur/ chambre de postcombustion, GTA), pour la cogénération de chaleur/électricité (procédé de 1<sup>o</sup> génération)
- ✓ **Production de gaz de synthèse en substitution de gaz naturel** ou de gaz industriels, dans des installations de chauffe (sècheur, four de cuisson, ...),
- ✓ Production de gaz de synthèse épurés, pour l'alimentation de moteurs thermiques ou turbine à gaz, pour la **production optimisée d'électricité**.

Dans ces deux derniers cas, le gaz de synthèse produit doit être refroidi et épuré en amont de son utilisation en alimentation de moteurs ou turbines à gaz, afin d'atteindre **des caractéristiques compatibles avec le cahier des charges concernant l'alimentation en gaz de dispositifs à combustion interne**.

Mais cette valorisation peut aussi être le but ultime de la gazéification, comme la production de biocombustibles (liquides ou gazeux), dans ces cas précis c'est le produit de la valorisation qui influencera le choix technologique et de matière première.



Il est important de remarquer que dans tous ces modes de valorisation la pureté du gaz de synthèse est un paramètre majeur dans la qualité de sa valorisation. Les différents modes de valorisation rencontrent souvent les mêmes problèmes techniques comme, par exemple, l'élimination des goudrons dans les gaz. Le tableau ci-dessous présente les teneurs que doit avoir le syngas pour trois valorisations qui seront présentées par la suite.

	Unités	Moteurs thermiques	Turbines à gaz	Produit de synthèse (méthanol, éthanol)
Pouvoir calorifique minimum	MJ/Nm <sup>3</sup>		4-6	
Température maximum	°C	le plus bas possible	450-600	
Particules	mg/Nm <sup>3</sup>	< 50	<30	< 0.02
Taille des particules	µm	< 10	< 5	
Goudrons	mg/ Nm <sup>3</sup>	< 100	< 5	de 0.1 à 1
Alcalins métalliques	mg/ Nm <sup>3</sup>	< 1	≈ ppmv	
NH <sub>3</sub>	mg/ Nm <sup>3</sup>	< 50.	≈ ppmv	< 0.1
HCl	mg/ Nm <sup>3</sup>	< 10	< 1	< 0.1
Composés soufrés (H <sub>2</sub> S, COS)	mg/ Nm <sup>3</sup>	< 100	< 1	< 10 ppb
CO <sub>2</sub>	% vol.	n.l.	n.l.	< 12

(n.l. = non limité)

Notons que l'utilisation d'enceintes de gazéification pressurisées permet la production d'un gaz combustible sous pression qui est bien adaptée à l'alimentation de moteurs thermiques à gaz ou de turbines à gaz.

Remarquons aussi que certains constituants qui ne présentent aucun inconvénient pour certain type de valorisation du syngas, impliquent un abattage pour d'autre dispositif de valorisation. Par exemple, la présence d'hydrocarbure dans le gaz permet d'augmenter le PCI pour une valorisation en chaudière alors qu'elle représente un inconvénient et demande une conversion plus poussée dans le cadre d'une valorisation du syngas en produit de synthèse.

### 1.9.1. PRODUCTION D'ÉNERGIE DIRECTE : ÉLECTRICITÉ ET/OU CHALEUR

#### Combustion directe

Il est possible de brûler directement le gaz de synthèse dans une chaudière afin de produire de la vapeur d'eau à très haute pression et température, pour fournir de la chaleur et de l'électricité, au travers d'un groupe turbo-alternateur. La contrainte à l'utilisation des gaz de gazéification dans les chaudières résulte de la présence de soufre et de chlore qui peuvent provoquer des corrosions, ainsi que les poussières et la présence d'alcalin qui par fusion provoquant l'encrassement des surfaces d'échanges de chaudières.

Par rapport à la valorisation du gaz en moteur ou en turbine, ce système présente le moins bon rendement. Mais il présente une qualité de gaz moins contraignante et une complexité technologique et un coût d'investissement moins élevés que pour les deux autres valorisations. Ce choix de valorisation en combustion directe dans une chaudière est par exemple utilisé par la technologie Pit-Pyroflam (Basse-Sambre) ou PyroAL (OP-Systèmes) dite de pyro-gazéification intégrée. Dans ce cas l'abattage des goudrons en sortie de gazéifieur n'est pas nécessaire, car ils sont détruits thermiquement.

#### La combustion dans des moteurs

L'utilisation de gaz pauvre est possible dans les moteurs à combustion interne, à condition qu'il soit préalablement épuré de ses impuretés. La présence d'impuretés (goudrons, oxydes, condensats,...) provoque des altérations des pièces du moteur (corrosion des conduits de gaz, collage des soupapes, grippages des pistons,...). De ce fait, une épuration du syngas en sortie du gazéifieur et une adaptation des moteurs classiques sont nécessaires pour s'adapter à ce gaz ayant un très faible pouvoir calorifique entre autres. Par exemple, pour répondre à ce problème technique, on peut utiliser des moteurs où le diesel vient compléter les carences du gaz pauvre.

Les moteurs à gaz sont des moteurs à allumage commandé (similaire au moteur à essence) mais il existe des gammes industrielles dérivées des moteurs diesel modifiés. On peut noter qu'à puissance égale, les cylindrées des moteurs à gaz pauvre à allumage commandé sont deux fois plus importantes que celles des moteurs à essence et trois fois plus importantes que celles des moteurs diesel.

### Turbine à gaz

Les turbines à gaz sont encore plus exigeantes en termes de qualité du syngas introduit et ont une moins bonne performance en cycle gaz simple (rendement de 30%) par rapport au moteur. Mais en cycle combiné, cycle à gaz et cycle à vapeur (IGCC), les turbines sont très compétitives (rendement de 50%).

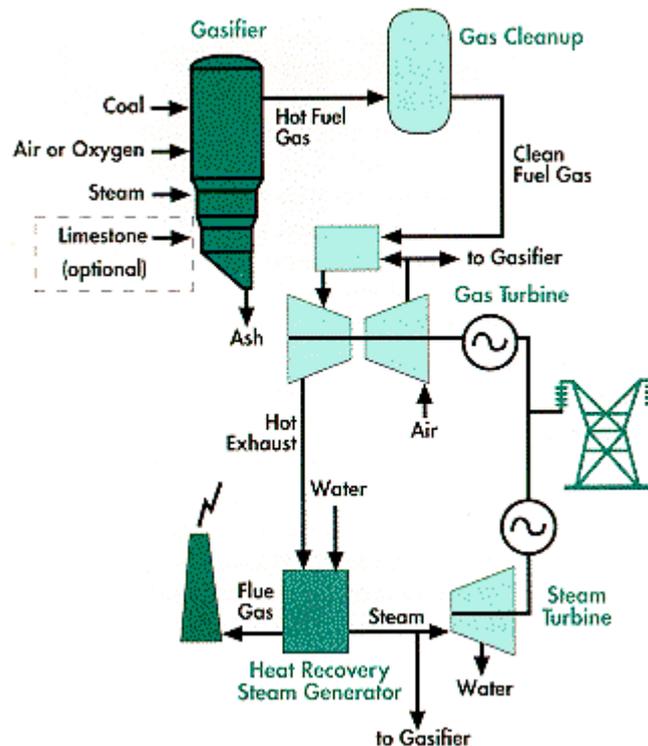


Schéma de principe du système IGCC

Si le gaz a un pouvoir calorifique supérieur à  $4 \text{ MJ/Nm}^3$  et une qualité satisfaisante il n'y a pas de problème à utiliser les gaz de gazéification dans une turbine. Cependant pour répondre à cette carence du PCI d'un syngas il est nécessaire d'augmenter le volume de gaz injecté dans la turbine. Cela implique donc une modification pour adapter le compresseur à la turbine.

Exemple : Type Typhoon de ABB Alstom Gas Turbines avec modification de la partie combustion en aval du procédé Bioflow Foster Wheeler (Varnamo, Suède)

### Aspect réglementaire dans le cadre du traitement thermique des déchets

Les installations de traitement thermique des déchets sont soumises à la réglementation des Installations Classées pour la Protection de l'Environnement.

Les fumées produites après valorisation énergétique des déchets dans les gazéificateurs sont soumises à la même législation que les fumées produites par incinération. Les arrêtés, datant du 20 septembre 2002 (selon la Directive Européenne du 4 Décembre 2000), imposent des limites de concentrations à l'émission afin de limiter l'impact de l'activité sur l'environnement.

Le modèle de déclaration 2009 de la TGAP (taxe générale sur les activités polluantes) prévoit un abattement de la valeur pour les DMA (déchets ménagers et assimilés) réceptionnés dans une installation d'incinération présentant une performance énergétique élevée.

La directive cadre déchets prévoit une re-classification de l'incinération en valorisation énergétique sous condition d'un certain rendement énergétique : 60% pour les installations autorisées et/ou construites avant le 1/01/2009, 65% pour les installations autorisées et/ou réalisées après le 31/12/2008.

La formule pour calculer ce rendement est consignée en annexe II de la Directive, sous l'appellation R1 :

$$R1 = \frac{\text{énergie produite (électrique + chaleur)} - (\text{énergie supplémentaire pour la production de la vapeur} + \text{énergie extérieure pour le fonctionnement de l'UIOM})}{0,97 \times (\text{énergie contenue dans les déchets} + \text{énergie supplémentaire pour le fonctionnement de l'UIOM})}$$

où:

Ep représente la production annuelle d'énergie sous forme de chaleur ou d'électricité.

Ef représente l'apport énergétique annuel du système en combustibles servant à la production de vapeur (GJ/an);

Ew représente la quantité annuelle d'énergie contenue dans les déchets traités, calculée sur la base du pouvoir calorifique inférieur des déchets (GJ/an);

Ei représente la quantité annuelle d'énergie importée, hors Ew et Ef (GJ/an);

0,97 est un coefficient prenant en compte les déperditions d'énergie dues aux mâchefers d'incinération et au rayonnement.

Ep se calcule en multipliant les MWh électriques produits par 2,6, et les MWh thermiques par 1,1, soit :

$$Ep = (2,6 \times \text{MWh}_{\text{électriques produits}}) + (1,1 \times \text{MWh}_{\text{chaleurs utilisés commercialement}})$$

**Tableau d'évolution des coûts de la TGAP :**

<b>TGAP en €/Tonne de déchets traités</b>	<b>2010</b>	<b>2011</b>	<b>2012</b>	<b>2013</b>
A - Base + ISO 14001	4,00	5,20	6,40	8,00
B - Base + performance énergétique	3,50	4,55	5,60	7,00
C - Base + NOx < 80mg/Nm <sub>3</sub>	3,50	4,55	5,60	7,00
D - Base + A et B, A et C, B et C ou A et B et C	2,00	2,60	3,20	4,00
Autres	7,00	11,20	11,20	14,00

Les conditions d'achat de l'électricité produite par des installations qui valorisent des déchets ménagers ou assimilés sont fixées par l'arrêté du 2 octobre 2001. Les tarifs sont compris dans une fourchette de 4,5 à 5 c€/kWh associé à une prime à l'efficacité énergétique comprise entre 0 et 0,3 c€/kWh pour une durée de contrat de 15 ans.

**Les installations de gazéification produisant en cogénération de la chaleur et de l'électricité peuvent bénéficier du tarif de rachat cogénération plus attractif.** Les conditions à respecter pour bénéficier de ce tarif de rachat sont présentées dans l'arrêté du 3 Juillet 2001. Entre autre, la formule suivante doit être respectée (article 2) :

*Sont considérées comme installations utilisant des techniques de cogénération les installations assurant une production combinée d'au moins deux énergies utiles, électrique et thermique, à partir d'énergie primaire, et qui répondent aux caractéristiques techniques suivantes :*

**a) La valeur minimale, en moyenne annuelle, de l'économie relative d'énergie primaire procurée par l'installation de cogénération par rapport à des installations électrique et thermique séparées est fixée à 5 %; l'économie d'énergie primaire est définie par la formule :**

$$E_p = 1 - Q/(E/(1 - t)h_{elec} + C/h_{th})$$

avec : 1o Q : énergie primaire consommée (en kWh pci) ;

2o E : énergie électrique produite (en kWh) ;

3o C : énergie thermique effectivement utilisée (en kWh) ;

4o t : 7 % si l'installation est raccordée en BT (400 V ou 230 V), 4 % si l'installation est raccordée en HTA (20 kV), 2,5 % pour un raccordement en HTB (63 ou 90 kV), 0 pour un raccordement en 225 kV ;

5o h<sub>elec</sub> : 54 % ;

6o h<sub>th</sub> : 91 % si l'installation produit de l'eau chaude en moyenne à 80 °C ou moins, (107 - 0,2 x température) % si l'installation produit de l'eau chaude entre 80 et 110 °C, 85 % pour de l'eau chaude à plus de 110 °C ou de la vapeur ;

**b) La valeur minimale du rapport « énergie thermique produite et effectivement utilisée sur énergie électrique produite » est fixée à 0,5 ;**

*c) L'énergie thermique produite par l'installation et utilisée dans le calcul des valeurs mentionnées en a et b du présent article devra faire l'objet d'une utilisation effective et vérifiable soit pour les besoins propres du producteur, soit pour des besoins de tiers en application de contrats commerciaux. Les modalités de vérification seront fixées dans le contrat d'achat.*

## **1.9.2. PRODUCTION DE PRODUIT CHIMIQUE DE SYNTHÈSE**

### **1.9.2.1 Production de biocarburant**

De nombreuses recherches sont actuellement lancées sur la production de biocarburant à partir de la technologie de la gazéification et notamment pour la production de biocarburant de seconde génération issu de la biomasse. Cette voie est celle des BtL (Biomass to Liquid), qui permet de produire du biocarburant à partir de la gazéification grâce à la synthèse Fischer-Tropsch.

La synthèse de Fischer-Tropsch convertit le gaz de synthèse (mélange H<sub>2</sub>/CO) en un mélange d'hydrocarbures de différentes longueurs de chaîne carbonée, à des pressions élevées (10 à 40 bar) et des températures modérées (200 à 350 °C), selon les réactions suivantes :



La synthèse Fischer-Tropsch est l'une des technologies de production de biocarburant, elle permettrait la production d'un biodiesel très pur, compatible avec les moteurs actuels.

*Exemple : La compagnie British Airways et le groupe Solena ont annoncé la construction d'une unité de production de biocarburant issu de déchets ménagers et industriels. Sa mise en service est prévue en 2014 à l'est de Londres.*

*La société canadienne Enerkem développe aussi des procédés permettant la production de biocarburant.*

### 1.9.2.2 Production de méthanol

Le méthanol ou alcool méthylique est un composé chimique de formule :  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Il est utilisé, pour la plus grande majorité, pour la synthèse d'autres produits chimiques. Environ 40% du méthanol est converti en formaldéhyde pour ensuite produire par exemple des matières plastiques, des résines synthétiques, des peintures,...

Le méthanol peut être produit par la combinaison du monoxyde de carbone avec l'hydrogène, issu du gaz de synthèse produit par gazéification, selon la réaction :

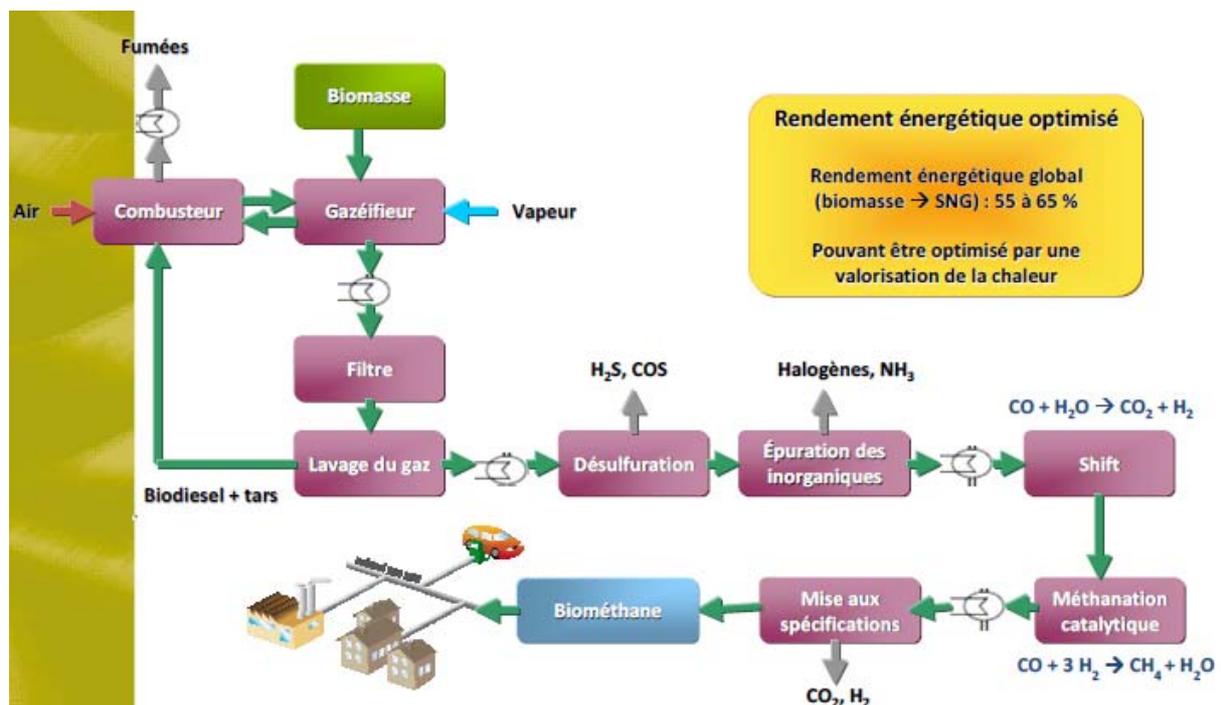


*Cette production de méthanol par gazéification est par exemple réalisée sur le site de Schwarze Pumpe (SVZ) en Allemagne à partir de déchets.*

### 1.9.2.3 Production de SNG

Le gaz de synthèse résultant d'un processus de gazéification peut également être transformé, après une épuration poussée, en un gaz naturel synthétique (SNG), constitué majoritairement de  $\text{CH}_4$ . Ce SNG, élaboré à partir de biomasses, devrait pouvoir constituer un complément renouvelable au gaz naturel, d'origine fossile, sans modification des infrastructures actuelles de transport et de distribution du GN, ou bien être utilisé en tant que biocombustible gazeux, de deuxième génération, contribuant ainsi aux objectifs d'incorporation des EnR dans les transports.

En France, le groupe GdF-Suez, est actuellement impliqué dans la mise en place d'une Unité de Démonstration à échelle semi-industrielle (Projet GAYA).



### 1.9.3. PRODUCTION D'HYDROGÈNE

L'hydrogène est considéré comme l'énergie du futur, c'est un combustible propre à forte densité énergétique, sa combustion, en moteur ou turbine à gaz pour la production de chaleur et/ou d'électricité, ne générant que de la vapeur d'eau, sans émission de polluants gazeux de type NOx à l'atmosphère. Par ailleurs, la demande en hydrogène est renforcée par les nouvelles utilisations envisagées, par exemple, pour l'alimentation de piles à combustible, pour la production décentralisée d'électricité, ou en tant que matière première dans le raffinage des hydrocarbures lourds, nécessitant des opérations d'hydrogénation.

De l'hydrogène peut être produit par conversion déplacée du CO, contenu dans le syngas, par la vapeur d'eau :



La teneur en hydrogène du mélange gazeux est ainsi augmentée.

Comme cette réaction est modérément exothermique, la conversion du CO décroît quand on augmente la température. Lorsque la température du gaz est voisine de 1000°C, cette réaction n'est pas favorisée. Il faut donc classiquement, d'abord refroidir le gaz, et conduire ensuite, cette réaction dans un réacteur catalytique à deux étages séparés. Cette opération doit être réalisée dans deux réacteurs en série : un réacteur à haute température (HT), suivi d'un réacteur à basse température (LT). Ces réacteurs sont de type réacteur catalytique, à lit fixe, eux mêmes soumis aux limitations imposées par le vieillissement et la détérioration des catalyseurs utilisés, conduisant ainsi à des coûts opératoires élevés.

On sépare ensuite en continu l'hydrogène produit du CO<sub>2</sub>, dans un dispositif de séparation membranaire à parois minérales micro-poreuses, permettant d'atteindre non seulement de forts rendements en conversion déplacée, mais aussi la séparation en continu du CO<sub>2</sub> formé de l'hydrogène produit.

Des recherches sont effectuées sur les techniques de séparation du H<sub>2</sub> des autres constituants du syngas à partir de membranes par exemple (technologie UOP). Il s'agirait alors de mettre des tubes, en dépression à l'aide de pompe à vide, en contact avec le syngas et dans lesquels la porosité permettrait seulement le passage de l'hydrogène.

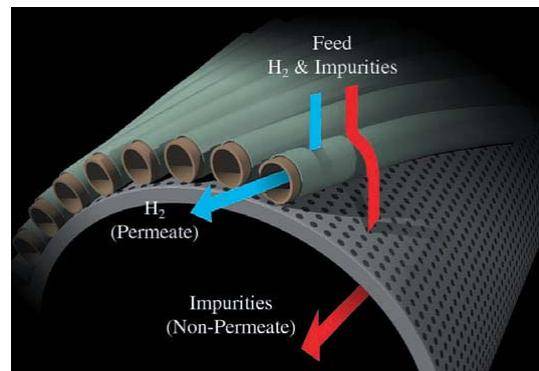


Image UOP LLC

**La production d'hydrogène à partir d'un gaz de synthèse n'est pas actuellement une piste de développement dans le domaine de la gazéification.**

## 1.10. NOTIONS ÉCONOMIQUES

Les informations fournies dans cette partie, ainsi que dans la plupart de la synthèse, sont des données fournies par les fournisseurs de technologie ou sont trouvées à partir de publications. **Par conséquent, il est difficile de vérifier les informations obtenues et de prouver leurs exactitudes.**

Cette partie a pour objectif de présenter quelques données économiques obtenues par l'intermédiaire de constructeurs ou d'études. Notons qu'il est toujours difficile de comparer des installations qui ne présentent pas le même contexte : pays d'implantation, matières traitées, aides de l'état, contraintes environnementales à respecter, date d'implantation... Ainsi, il sera seulement important de prendre conscience des ordres de grandeurs.

Une compagnie hollandaise BTG (Biomass Technology Group) publie dans un rapport, du 4 Avril 2008, que le coût d'investissement pour la gazéification de la biomasse est de plus de 5 000 € par KW électrique installé. Ils ajoutent que ce coût devrait pouvoir atteindre 2 000 € par KW électrique installé, et ceci grâce à la recherche/développement et par les retours d'expériences, ce qui permettrait à la technologie d'être compétitive face aux autres procédés.

La société Belge Xylowatt présente leur technologie NOTAR avec un coût d'investissement entre 3 500 € et 4 500 € le KW électrique installé suivant le projet. La société propose un service de maintenance pour un investissement supplémentaire de 8% soit 280 à 360 €/KW/an.

Le procédé de gazéification Westinghouse Plasma de la ville de Utashinai (Japon) aurait coûté 50 M€ pour une production de 8 MW électrique à partir de 300 t/jr d'OM (ordures ménagères). Le coût d'investissement était donc de 6 250 € par KW électrique installé. Mais il semblerait que l'estimation pour l'usine de St. Lucie County (Floride) utilisant la même technologie, qui était normalement prévue pour 2008 représentée un coût de 4000 € par KW électrique installé. Cette usine devra traiter 3 000 t/jr d'OM à partir de 6 modules.

L'usine de Kurashiki (Japon) traitant 600 t/jr d'OM en utilisant la technologie de Thermoselect est estimée à un coût de 115 K€ par tonne d'OM traitée. Cette usine a un coût d'investissement de 4150 € par KW électrique installé.

Il est important, comme cela a été indiqué, de remarquer que toutes ses valeurs doivent être vérifiées, mais ces études ont permis de déterminer des ordres de grandeurs. La liste ci-dessous permet d'obtenir un récapitulatif des données obtenues.

Coût d'investissement par :			Coût de fonctionnement (données Biosyn- Enerkem)
<i>Débit de matière</i>	<i>Puissance thermique matière entrante</i>	<i>Puissance électrique installée</i>	
<b>115 à 130 K€/t/jr</b> (PCI entrant = 3870 Kcal/Kg)	<b>0,8 à 1,8</b> <b>M€/MW<sub>th,entrant</sub></b> <b>(1,9 à 2,1 M€/MW<sub>th,entrant</sub> - Integrated Plasma)</b>	<b>3 500 à 5 500 €/KWé</b>	<b>0,020 à 0,029</b> <b>€/KWh<sub>produit</sub> (Ethanol)</b>

## 1.11. BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE 1

---

- Etude ADEME/PROCEDIS publié en Juin 2004 par G. Antonini et M. Hazi s'intitulant « *Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification* ».
- Etude ADEME/OBSERVER/CIRAD - *Pyrolyse et gazéification de la biomasse pour la production d'électricité* - Octobre 2001.
- Brochure Gasification Technologies Council - *Gasification Redefining Clean Energy* - 2008 - [www.gasification.org](http://www.gasification.org).
- Article - Van de Steene L. et Girard P - Le point sur la gazéification de la biomasse - Bois énergie n°1/2003
- Antonini G. - *Traitements thermiques des déchets processus thermochimiques* - Les techniques de l'ingénieur - G 2050.
- Antonini G. - *Traitements thermiques des déchets procédés et technologies associées* - Les techniques de l'ingénieur - G 2051.
- Antonini G. - *Traitements thermiques des déchets + annexes sur les procédés* - Les techniques de l'ingénieur - G 2052 G 2053.
- James T. Cobb - University of Pittsburgh - Avril 2007 - *Production of synthesis gas by biomass gasification*.
- Mauviel G., Dufour A., Lédé J. - Séminaire « Conversion thermochimique de la biomasse » - *Procédés de gazéification et de pyrolyse de la biomasse* - Présentation CNRS -3 Décembre 2009, Nancy
- Annual report 2009 - AlterNRG
- Track Records, Kobelco Eco-Solution CO - Avril 2010
- Présentation - UHDE/Thyssenkrupp - 15 Novembre 2007
- *A review of fixed bed gasification systems for biomass* - Sangeeta Chopra and Anil Kr Jain - School of energy studies for agriculture, PAU, Ludhiana, India
- Presentation - International Freiberg Conference on IGCC & Xtl Technologies - *MEGA-GSP PROCESS* - Dr. Manfred Schingnitz - 16&18 Juin 2005
- Presentation - Gasification Technologies Conference - *Update on Technology and Projects* - Washington, Oct. 2004
- Thèse, Carole COUHERT - *Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de gaz de synthèse*, 30 novembre 2007.
- Etude d'évaluation technique, environnementale et économique du procédé de gazéification de déchets par torche à plasma de PlascoEnergy Group, Octobre 2009, ADEME par ENVALYS
- Caroline Ducharme, *Technical and economic analysis of Plasma-assisted Waste-to-Energy processes*, Septembre 2010
- "Evaluation of emissions from thermal conversion technologies processing Municipal Solid Waste and Biomas", prepared for BioEnergy Producers Association for University of California, 21 Juin 2009
- "Evaluation and conversion technology Processes and Products", University of California, September 2004
- Appendix A, Discussion of Thermochemical Process Definitions, "Evaluation and conversion technology Processes and Products", University of California, September 2004
- Présentation du séminaire "conversion thermochimique de la biomasse », G. Mauviel, A. Dufour, J. Lédé du laboratoire des sciences du Génie Chimique, UPR CNRS 6811, Nancy.

## 2. LES COMPOSÉS GÉNÉRÉS PAR TRAITEMENT THERMIQUE EN MILIEU REDUCTEUR - CHAPITRE 2

### 2.1. LISTE DES CONSTITUANTS DU SYNGAS / COMPARAISON AVEC LE MILIEU OXYDANT

Les gaz majoritaires présents dans le syngas et valorisables sont les suivants :

- Monoxyde de carbone (CO)
- Dihydrogène (H<sub>2</sub>)
- Méthane (CH<sub>4</sub>)

Les constituants à traiter du gaz de synthèse produits par gazéification sont les suivants :

- Chlorure d'hydrogène (HCl)
- Ammoniac (NH<sub>3</sub>)
- Sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)
- Métaux lourds
- Poussières – Polluants particuliers (solides/carbone, liquides/aérosols, ...)
- Goudrons
- HAP (Hydrocarbures aromatiques polycycliques)
- COV (Composés Organiques Volatils)
- Composés bromés et iodés
- Azote (N<sub>2</sub>)
- Dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)
- Inorganique
- Alcalin

L'ensemble de ces autres constituants, présents en quantité et forme variables en fonction de la charge et des conditions réductrices liée à la technologie de gazéification devront subir un traitement spécifique pour permettre une valorisation du syngas.

Le tableau suivant présente les formes sous lesquelles les constituants sont présents en milieu réducteur, comparés à celles en milieu oxydant (incinérateur par exemple) :

Elément	Milieu oxydant	Milieu Réducteur
Soufre	SO <sub>x</sub>	H <sub>2</sub> S (majoritaire), COS, CS <sub>2</sub>
Azote	NO <sub>x</sub>	N <sub>2</sub> , HCN, NH <sub>3</sub>
Chlore	HCl	HCl, NaCl, KCl, PbCl <sub>2</sub> , ...
Plomb	PbO, PbCl <sub>2</sub>	PbS, PbCl <sub>2</sub>
Mercure	HgO, HgCl <sub>2</sub>	Hg <sup>0</sup> (majoritaire), HgCl <sub>2</sub> , HgS

## 2.2. LES COMPOSÉS VALORISABLES

### 2.2.1. MONOXYDE DE CARBONE (CO)

---

#### COMPOSE

---

Le **monoxyde de carbone** est un oxyde de carbone. Ce corps composé est à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température.

---

#### CARACTERISTIQUES

---

##### Caractéristique physico-chimiques

- gazeux à température ambiante,
- incolore, inodore, inflammable,
- température de fusion : -207°C
- température d'ébullition : -191°C
- densité du liquide (par rapport à l'eau) : 0,814 à -195°C
- densité du gaz (par rapport à l'air) : 0,968 à 25°C
- solubilité dans l'eau : 23ml/l à 20°C
- limite inférieure d'explosivité : 12,5% volumique
- limite supérieure d'explosivité : 74% volumique

##### Caractéristiques thermiques

- température d'auto-inflammation : 600 à 700°C
- le CO est stable à des températures inférieurs à 300/400°C
- en présence d'air, il se combine à l'oxygène pour aboutir à la formation de CO<sub>2</sub>.  
La réaction est exothermique :  $\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$  (+283kJ par mole de carbone)

---

#### SOURCE DE FORMATION

---

Au cours de la gazéification, le monoxyde de carbone peut être formé à partir de la fraction carbonée issue de la destruction thermique du déchet, ou à partir d'un produit de la gazéification intermédiaire.

La teneur moyenne en carbone des déchets ménagers est estimée à 34,9 % de matière sèche, selon une campagne de mesure MODECOM parue en 2009 (Méthode de Caractérisation des Ordures Ménagères) pilotée par l'ADEME, l'AMF, FNADE et Eco-Emballages.

Selon les Meilleures Techniques Disponibles (MTD, BREF), la quantité de carbone contenue dans les déchets ménagers oscille entre 15 et 40% (Allemagne).

---

## MECANISME DE FORMATION

---

Le monoxyde de carbone est produit par la combustion incomplète des déchets solides ou liquides, créée par le défaut d'oxygène en milieu réducteur.

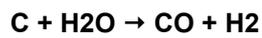
La formation du monoxyde de carbone en gazéification découle des réactions suivantes :

Réaction de gazéification par l'oxygène



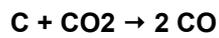
$$\Delta H_{298} = -111 \text{kJ.mole}^{-1}$$

Réaction de gazéification par la vapeur d'eau



$$\Delta H_{298} = +131 \text{kJ.mole}^{-1}$$

Réaction de BOUDOUARD



$$\Delta H_{298} = +173 \text{kJ.mole}^{-1}$$

## 2.2.2. DIHYDROGÈNE (H<sub>2</sub>)

---

### COMPOSE

---

Le **dihydrogène (H<sub>2</sub>)** est la forme moléculaire de l'élément hydrogène, qui existe à l'état gazeux aux conditions normales de pression et de température

#### CARACTERISTIQUES

##### Caractéristique physico-chimiques

- gazeux à température ambiante,
- incolore, inodore, inflammable,
- température de fusion : -259,1°C
- température d'ébullition : -252,76°C
- solubilité : 0,019

##### Caractéristiques thermiques

- température d'auto-inflammation : 500 à 571°C
- gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir

---

### SOURCES DE FORMATION

---

Au cours de la gazéification, le dihydrogène peut être formé à partir des chaînes hydrocarbonées issues de la destruction thermique du déchet en milieu réducteur, soit par réaction avec la vapeur d'eau ou par la réaction d'oxydation partielle. Le carbone peut réagir avec la vapeur d'eau présente dans l'enceinte du gazéifieur pour produire du dihydrogène et du monoxyde de carbone.

---

### MECANISME DE FORMATION

---

Les réactions susceptibles de produire du dihydrogène dans le réacteur de gazéification sont les suivantes :

- Réaction de gazéification par la vapeur d'eau



- Réaction shift



## 2.2.3. MÉTHANE (CH<sub>4</sub>)

### COMPOSE

Le méthane (CH<sub>4</sub>) est un hydrocarbure de la famille des alcanes. C'est un gaz que l'on trouve à l'état naturel.

### CARACTERISTIQUES

#### Caractéristique physico-chimiques

- gazeux à température ambiante,
- incolore, inodore, inflammable,
- température de fusion : -182,47°C
- température d'ébullition : -161,52°C
- solubilité : 22 mg/l (eau, 25°C)
- limites d'explosivité dans l'air : 4,4 - 17%vol

#### Caractéristiques thermiques

- température d'auto-inflammation : 537°C

Le pouvoir calorifique du gaz est proportionnel au taux de méthane dans le gaz de synthèse.

### SOURCES DE FORMATION

Au cours de la gazéification, le méthane peut être formé, par hydrogénation, à partir de la fraction carbonée issue de la destruction thermique du déchet, ou à partir d'un produit de la gazéification intermédiaire.

Voir partie « source de formation » du monoxyde de carbone (chapitre 2.2.1.) pour en savoir plus.

Sous forte pression, du CH<sub>4</sub> peut être produit par méthanation du CO<sub>2</sub>, Cette transformation est fortement exothermique, et est décrite par la réaction suivante : CO<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub> → CH<sub>4</sub> + 2H<sub>2</sub>O.

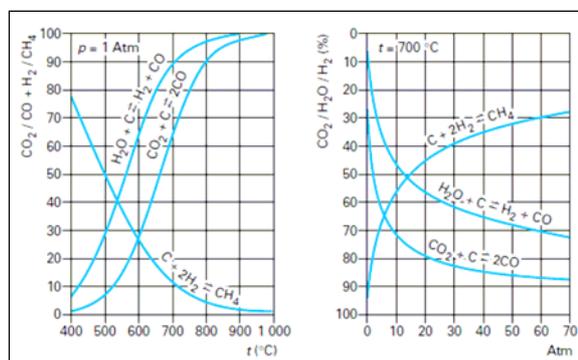
Mais en gazéification, la formation du carbone (CH<sub>4</sub>) est plutôt du à la réaction de pyrolyse.

### MÉCANISME DE FORMATION

La formation de méthane est permise par la réaction suivante :



Les variations des équilibres thermo-chimiques, présentées ci-contre, en fonction de la température et de la pression, imposent une forte production de méthane pour des procédés à moyenne température (400-500°C) et à forte pression.



## 2.3. LES COMPOSÉS À ABATTRE

Les composés présentés dans cette partie sont la cause de détérioration (colmatage, corrosion, pollution, ...) du système de valorisation du gaz de synthèse produit dans le gazéifieur. Il est pour cela nécessaires de les abattre avant leur valorisation.

### 2.3.1. CHLORURE D'HYDROGÈNE (HCL)

---

#### COMPOSE

---

Le **chlorure d'hydrogène (HCL)** ou gaz chlorhydrique, également désigné par le nom commun d'acide chlorhydrique.

---

#### CARACTERISTIQUES

---

##### Caractéristique physico-chimiques

- gazeux à température ambiante, le HCl est un acide fort incolore, inodore, toxique et très avide d'eau
- en présence d'air humide, il donne un brouillard épais et acide
- masse molaire : 36,4 g/mole
- température de fusion : - 114,2 °C
- température d'ébullition : - 85 °C
- densité de vapeur : 1,27 à 34 °C
- tension de vapeur :
  - à 0 °C, 2 580 kPa
  - à 20 °C, 4 220 kPa
  - à 50 °C, 7 950 KPa
- solubilité :
  - très soluble dans l'eau, même en milieu très acide, il se trouve sous forme ionisée H<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> (acide chlorhydrique) : environ 825 g/L à 0 °C. Cette dissolution s'accompagne d'un très grand dégagement de chaleur.
  - soluble dans de nombreux solvants organiques ou minéraux (acide acétique, oxyde de diéthyl, acétone, trichloroéthane, méthanol, éthanol).

##### Caractéristiques thermiques

- le chlorure d'hydrogène est ininflammable dans l'air.
- très stable thermiquement, il ne se dissocie en hydrogène et en chlore qu'à température très élevée. Cette dissociation ne dépasse 1 % qu'à partir de 2 227 °C.

---

#### SOURCES DE FORMATION

---

- La formation d'HCl provient de la présence de chlore dans les déchets, issue :
  - de produits organochlorés utilisés dans la fabrication des plastiques (PVC, polystyrène, polyéthylène)
  - de solvants chlorés utilisés dans la fabrication des encres et du caoutchouc
  - de produits phytosanitaires
  - d'insecticides...
- Le chlore apparaît également sous forme de sels inorganiques (NaCl) contenus dans :
  - le bois
  - les papiers et cartons
  - les déchets alimentaires et végétaux contenant du sel

Le tableau suivant présente pour certains composés susceptibles de dégager du HCl, les teneurs moyennes en éléments chlore :

Source de chlore	Chlore (% masse)	Utilisation
PVC	59	Bouteilles, film, divers
Polychlorure de vinylidène	73	Film
Chlorure de méthylène	83	Solvant
Chloroforme	88	Anesthésiant
DDT	50	Insecticide

- Ordures ménagères : 1 tonne contient de 7 à 12 Kg de chlore (0,7 à 1,2 % en poids). La teneur moyenne en chlore des déchets ménagers est estimée à 12,9 g/Kg de matière sèche, selon la campagne de mesure MODECOM parue en 2009.
- Des études permettent d'estimer la quantité de plastique dans les ordures ménagères entre 3 et 6 %, dont le quart est en PVC.
  - Déchets urbains : 50 % des chlorures proviennent des PVC.
  - Déchets hospitaliers : ils contiennent entre 60 et 80 % de plastiques en poids, dont la moitié est en PVC.
  - Déchets industriels : la teneur moyenne en chlore est estimée à 3 % en poids avec cependant de grandes variations possibles.

### MECANISME DE FORMATION

Le HCl se forme à partir du chlore contenu dans les déchets, et des vapeurs issues de la gazéification. La formation apparaît aux environs de 200°C, puis plus rapidement à partir de 450°C.

Les proportions relatives entre le chlore et le HCl sont régies, par exemple parmi plusieurs autres, par l'équilibre de Deacon présenté ici :



L'élévation de température a tendance à orienter la réaction en faveur de la réaction endothermique, c'est-à-dire vers la formation préférentielle de HCl au dépend du chlore.

La bonne solubilité du HCl le rend plus facile à capter que le chlore qui nécessite de la soude. On cherche donc généralement à limiter la formation du chlore en travaillant à haute température et en abaissant sa pression partielle.

- Transformation des organochlorés (composé organique de synthèse, exemple : solvant, pesticide)

Des essais ont montré qu'à 400 °C, le pourcentage d'organochlorés transformés en HCl et chlore est inférieur à 10%.

La transformation des organochlorés en HCl et chlore devient complète à partir de 900°C.

Le chlore est émis, en atmosphère réductrice, majoritairement sous forme de HCl, associé à des chlorures de type NaCl, KCl, PbCl, ....

Le chlore n'est pas directement émis en phase gaz, et est plutôt absorbé par le carbone fixe formé, en phase solide (char). Seulement 20-30% du chlore passe en phase gaz (Takeda, M., Ueda, A., Hashimoto, H., Yamada, T., Suzuli, N., Sato, M, Tsubouchi, N, Nakazato, Y, Ohtsuka, Y: *Fuel* 85 (2005), pp. 235-24)<sup>[p.1]</sup>. En gazéification de biomasse, c'est seulement 15% du chlore qui passe en phase gaz (Van Der Drift, A., van Door, J., Vermeulen, W.: *Biomass and Bioenergy* 20 (2001), pp. 45-56).

Selon Takeda et al. (2005) et Van Paasen et al. (Van Paasen, S., Cieplik, M., Phokawat, N.: *ECN Biomass, Coal and Environmental Research* ECN-C-06-032 (2006)), la volatilité du chlore n'est pas dépendante de l'atmosphère (oxydante ou réductrice), bien que la présence de donneurs d'hydrogène, comme la vapeur, puisse favoriser la formation de HCl. D'autre part la température semble jouer un rôle important dans la formation de HCl. Les basses températures sont associées à la rupture des liaisons aliphatiques C-Cl, mais des températures plus élevées, qui favorisent la rupture des liaisons aromatiques et aliphatiques, peuvent conduire à une augmentation de la concentration en HCl dans la phase gazeuse.

Selon al Wei et al. (Wei, X, Lopez, C., Puttkamer, T, Schnell, U., Unterberger, S., Hein, K.: *Energy & Fuels* 16 (2002), pp. 1095-1108), l'émission de chlore est très dépendante de la présence / concentration de métaux alcalins dans le système de gazéification. Les interactions entre le chlore et les métaux alcalins sont si importantes que Björkman et al. (Björkman, E., Strömberg, B.: *Energy & Fuels* 11 (1997), pp. 1206-1032) a suggéré que la volatilisation de ces métaux peut être plus dépendante de la concentration de Cl, plutôt que de la concentration en métaux. Kuramochi et al. (Kuramochi, H., Wu, H., Kawamoto, K.: *Fuel* 87 (2005), pp. 377-387) a suggéré que, bien que la quantité de Cl dans la charge et les concentrations de HCl formé pourrait être corrélées, cette relation n'est pas un processus linéaire, car, les métaux peuvent également former des composés stables avec le chlore.

La plupart des chlorures sont solubles dans l'eau et peuvent être éliminés, en aval, par des laveurs.

Remarque :

L'ECN a étudié la gazéification, à l'air, de déchets dans un lit fluidisé dense d'une capacité de 0,6 à 1 kg/h. Les déchets testés sont des RDF (Refuse Derived Fuel, combustible solide de récupération), des granulés réalisés à partir de tontes de gazon, et des boues de STEP. La température de gazéification varie selon la nature du déchet entre 750 et 850°C (Van Paasen, 2006). On peut retenir de cette étude les résultats suivants :

- Le soufre est principalement émis sous forme gazeuse de **H<sub>2</sub>S** et **COS**, et minoritairement piégé sous forme solide. **50% à 60%** du soufre présent dans les RDF se retrouve sous forme de H<sub>2</sub>S et COS, et **10% à 30%** est capté par les cendres. Dans les boues de STEP, le soufre (1,1 % sur masse sèche) se retrouve à **95%** dans la phase gazeuse (H<sub>2</sub>S + COS) et environ 5% dans les cendres. Le ratio H<sub>2</sub>S/COS diminue lorsque la température de gazéification augmente.
- Le chlore est libéré sous forme d'HCl qui est en grande partie capté par **les cendres volantes**, de **50% à 90%** selon la nature du déchet et la température de gazéification. Le reste se retrouve dans la phase gazeuse sous forme d'HCl et de dioxines. Les émissions de **dioxines** diminuent fortement lorsque la température de gazéification augmente et la teneur en chlore décroît.

---

### COMPOSE

---

L'ammoniac (NH<sub>3</sub>) est le composé chimique, à ne pas confondre avec l'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH).

---

### CARACTERISTIQUES

---

#### Caractéristiques physico-chimiques

- l'ammoniac est un gaz incolore à odeur très acre.
- masse molaire : 34,1 g/mole ;
- température d'ébullition : - 33,3 °C ;
- température de fusion : - 77,7 °C ;
- densité du liquide : 0,682 à - 33,3 °C
- densité du gaz : 0,59 à 25°C ;
- limite inférieure d'explosivité : 15 %
- limite supérieure d'explosivité : 28 %

L'ammoniac est très soluble dans l'eau (33,1 % en masse à 20 °C), sa dissolution s'accompagne de dégagement de chaleur. De l'ammoniaque est alors obtenu.

En présence d'humidité, l'ammoniac est corrosif pour le cuivre, le zinc et de nombreux alliages. En présence d'or, d'argent ou de mercure, des composés explosifs peuvent se former.

#### Caractéristiques thermiques

- Température d'auto-inflammation : 651 °C.
- Le NH<sub>3</sub> est stable à des températures inférieures à 450°C (en l'absence de catalyseur).

---

### SOURCES DE FORMATION

---

L'ammoniac résulte essentiellement de l'azote contenu dans les déchets.

Les ordures ménagères contiennent entre 0,5 et 1,5 % d'azote (exprimé en masse par rapport à la phase organique). L'étude de caractérisation des déchets publiée par l'ADEME en 2009 estime la quantité d'azote organique présente dans les déchets à 0,7% (pourcentage massique total).

---

### MECANISME DE FORMATION

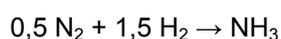
---

En gazéification, de l'ordre de 80% de l'azote contenu dans la charge entrante est converti en gaz. L'azote lié au combustible, se transforme principalement en azote moléculaire N<sub>2</sub>, en ammoniac NH<sub>3</sub> et en acide cyanhydrique HCN. Cependant ces composés, étant très hydrosolubles, sont récupérés dans le lavage des gaz et/ou sont converti en azote moléculaire dans la désulfuration.

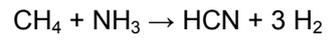
En présence de chlore, l'ammoniac peut former du chlorure d'ammonium NH<sub>4</sub>Cl, qui devient solide à 280°C, et entraîner l'encrassement des surfaces en aval du gazéifieur.

Compte tenu de l'atmosphère globalement réductrice et du niveau modéré de la température du réacteur, on n'observe peu ou pas de formation de NO<sub>x</sub> thermique. Du fait de la présence simultanée de carbone fixe et de cendres dans le réacteur, des processus de réduction catalytique, convertissent les NO combustibles, éventuellement générés par la combustion partielle de la charge, en N<sub>2</sub>. Le carbone fixe (char) fournit une surface catalytique pour la réduction du NO par le CO. De même, le char formé apparaît très efficace pour la réduction catalytique du N<sub>2</sub>O.

Les limitations cinétiques de ces réactions secondaires se traduisent par une dépendance au temps de séjour des concentrations en espèces nitrées dans le gaz. La réaction majoritaire est liée à l'action de l'hydrogène sur l'azote organique de la charge :



Une faible fraction de l'azote lié du combustible, se transforme également en NH<sub>3</sub> et HCN, ceux-ci étant liés, en présence de méthane, par la réaction :



La concentration en NO, HCN et NH<sub>3</sub> dépend du temps de séjour du gaz au sein du gazéifieur.

### 2.3.3. SULFURE D'HYDROGÈNE (H<sub>2</sub>S)

---

#### COMPOSE

---

Le **sulfure d'hydrogène (H<sub>2</sub>S)** ou hydrogène sulfuré est un composé chimique de soufre et d'hydrogène.

---

#### CARACTERISTIQUES

---

##### Caractéristiques physico-chimiques

- gazeux à température ambiante, le H<sub>2</sub>S est un acide incolore, ayant une forte odeur, très toxique et extrêmement inflammable et dangereux pour l'environnement ;
- masse molaire : 34,1 g/mole ;
- température d'ébullition : - 59,6 °C ;
- température de fusion : - 82,9 °C ;
- densité de vapeur : 1,1895 par rapport à l'air ;
- tension de vapeur : 1880 KPa à 20°C ;
- solubilité dans l'eau : 0,0423 g/L à 20°C  
0,148 g/L à 100°C
- entraîne une corrosion rapide de certains matériaux en présence d'eau.

##### Caractéristiques thermiques

- Le sulfure d'hydrogène est extrêmement inflammable dans l'air. Le domaine d'inflammabilité est compris entre 4,3 % et 46 % volumique.

---

#### SOURCES DE FORMATION

---

Le soufre présent dans les déchets est réduit pour former le H<sub>2</sub>S.  
La composition moyenne des ordures en soufre est de 0,17 % (masse brute)

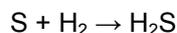
---

#### MECANISME DE FORMATION

---

En gazéification, le soufre est émis majoritairement sous forme de H<sub>2</sub>S en présence d'une faible proportion (3-10%) de sulfure de carbone COS et de CS<sub>2</sub>, et ce, du fait de l'atmosphère réductrice des gazéificateurs (*Van Der Drift, A., van Door, J., Vermeulen, W.: Biomass and Bioenergy 20 (2001), pp. 45-56, et Van Paasen, S., Cieplik, M., Phokawat, N.: ECN Biomass, Coal and Environmental Research ECN-C-06-032 (2006).*

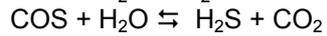
La réaction majoritaire résulte de l'action de l'hydrogène sur le soufre organique, contenu dans la charge :



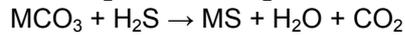
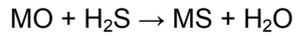
Le taux de conversion des espèces soufrées en gaz est une fonction croissante de la température (*Kuramochi, H., Wu, H., Kawamoto, K.: Fuel 87 (2005), pp. 377-387*).<sup>[p2]</sup> En dessous de 1100°C, de 30 à 50% du soufre contenu dans la charge est converti en H<sub>2</sub>S et COS gazeux, tandis qu'à 1400°C, c'est 100%. Dans ce mélange de gaz, H<sub>2</sub>S est le constituant majoritaire. A 1100°C, H<sub>2</sub>S représente 85% des constituants soufrés dans le gaz. Cette proportion passe à 95% à 1400°C. Par contre, à basse température (T < 700°C), le soufre du combustible se recombine en phase solide, pour former du FeS, ZnS, MnS, PbS, Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S.

La conversion des espèces soufrées H<sub>2</sub>S et COS ne dépend pas du temps de séjour en gazéification, signifiant que ces espèces ne subissent pas ou peu de réactions secondaires après leur formation

Les COS, sous l'action de l'hydrogène et de la vapeur d'eau présents dans le gaz réducteur, se convertissent majoritairement en H<sub>2</sub>S, selon les équilibres :



La présence, dans les parties minérales de la charge, d'éléments tels que les alcalins (Na, K, Ca), ainsi que des métaux (Fe, Mg), de l'oxyde de calcium ou des carbonates, peut entraîner la capture *in-situ* de H<sub>2</sub>S (Attar, A.: *Fuel* 57 (1978), pp. 201-212), diminuant ainsi sa concentration dans la phase gazeuse. Les réactions mises en jeu sont :



M représentant les éléments Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> or Fe<sup>2+</sup>.

L'ajout de tels éléments dans la charge entrante est de nature à baisser la teneur en H<sub>2</sub>S du gaz de gazéification, par abattage *in-situ*.

---

### COMPOSE

---

Les **métaux "lourds"** sont ainsi qualifiés du fait de leur densité élevée. Les principaux métaux lourds sont le plomb, le cadmium, le mercure, l'arsenic et dans une moindre mesure, le chrome et le nickel.

---

### CARACTERISTIQUES

---

#### **Famille des composés**

##### **Famille de polluants**

La dénomination "métaux lourds" représente un éventail d'éléments. Les métaux lourds potentiellement toxiques étudiés ici sont :

- le mercure (Hg) et ses composés ;
- le cadmium (Cd) et ses composés ;
- le plomb (Pb) et ses composés ;
- le nickel (Ni) et ses composés ;
- l'arsenic (As) et ses composés.

##### **Famille de composés**

Dans chacune des familles de métaux lourds considérés, les principaux composés gazeux concernés ici sont : le métal lourd à l'état élémentaire ainsi que les formes chlorées et soufrées (la forme oxydées est à exclure dans le cas d'une gazéification) :

- Pour le mercure :
  - Hg (mercure métallique) ;
  - Hg Cl<sub>2</sub> (chlorure mercurique) ;
  - Hg<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub> (chlorure mercureux) ;
  - Hg S (sulfure mercurique).
- Pour le cadmium :
  - Cd (cadmium métallique) ;
  - Cd Cl<sub>2</sub> (chlorure de cadmium) ;
  - Cd S (sulfure de cadmium).
- Pour le plomb :
  - Pb (plomb métallique) ;
  - Pb Cl<sub>2</sub> (chlorure de plomb) ;
  - Pb S (sulfure de plomb).
- Pour le nickel :
  - Ni (nickel métallique) ;
  - Ni Cl<sub>2</sub> (chlorure de nickel) ;
  - Ni S (sulfure de nickel).
- Pour l'arsenic :
  - As (arsenic métallique) ;
  - As Cl<sub>3</sub> (trichlorure d'arsenic) ;
  - As<sub>2</sub> S<sub>3</sub> et As<sub>2</sub> S<sub>5</sub> (sulfure d'arsenic).

Le tableau suivant présente les **caractéristiques physico-chimiques** et thermiques des composés précédemment cités.

Métaux lourds et leurs composés	Température de fusion (°C)	Température d'ébullition	Densité	Tension de vapeur (mm Hg)	Solubilité dans l'eau (g/l)
Pb	327	1740	(20°C) 11,35	(970°C) 1	Insoluble
PbCl <sub>2</sub>	501	950	5,85	-	(20°C) 9,9
PbS	1 114	-	7,5	-	(13°C) 0,00086
Hg	-39	357	(20 °C) 13,55 (vap.) 6,93	(260°C) 100	Insoluble
HgCl <sub>2</sub>	276	302	5,4	(10°C) 0,1	(20°C dans H <sub>2</sub> O) 66g/l
HgCl <sub>2</sub>	Sublimation à 400°C		7,15	-	(43 °C) 0,01
HgS	Sublimation à 584°C		8,10	-	insoluble
Cd	767	(20°C) (330°C)	8,65 (300 °C) 8,01 (500 °C)	0,04 16	Insoluble
CdCl <sub>2</sub>	568	960	(25 °C) 4,05	-	(20 °C) 1 400 (100 °C) 1 500
CdS	-	980	4,82	-	(18 °C) 0,0013
As	Sublimation à 613 °C		(solide) 5,73	(372 °C) 1	insoluble
As Cl <sub>3</sub>	-8,5	130	(liq. 20 °C) 2,16	(23,5 °C) 10	Oui
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	312	460	3,43	-	(18 °C) 0,0005
Ni	2 730	(20 °C)	8,902 (1 810°C)	1	insoluble
Ni Cl <sub>2</sub>	Sublimation à 973 °C		3,55	-	(20 °C) 642 (100 °C) 976
NiS	797	-	5,3 – 5,65	-	(18°C) 0,04

#### SOURCES DE FORMATION

##### • Composition des ordures ménagères

Selon la campagne de mesure MODECOM publiée en 2009, voici la composition en métaux lourds des ordures ménagères en mg/Kg de matière sèche :

Ordures ménagères	Teneur moyenne (mg/Kg MS)
Arsenic	2,5
Cadmium	1,3
Mercure	0,1
Nickel	20
Cuivre	56

**Remarques :** Le cadmium provient principalement des matières plastiques (37 %). Le mercure est produit à 82 % par la gazéification des déchets ménagers (piles, lampes, thermomètres, amalgames dentaires). Le plomb du métal plomb et du verre ; l'arsenic du verre.

### ➤ **Mercur**

Actuellement, on peut toujours trouver du mercure dans les déchets urbains, notamment sous formes de piles, thermomètres, amalgames dentaires, tube fluorescents ou interrupteurs à mercure.

Une répartition détaillée de l'origine du mercure dans les ordures ménagères a été effectuée en Suède (en 1998) et est présentée dans le tableau ci-après :

Produit	Fraction de Hg (% masse)
Métaux	60
Papiers	13
Plastiques	10
Matières végétales	6
Matières animales	2
Textiles	4
Cuir et caoutchouc	3
Divers	2

Les teneurs moyennes en Hg dans les ordures ménagères sont les suivantes :

- en France : 0,4 à 1,1 g/t
- en Suède : 2 g/t
- en Allemagne : 5 g/t

### ➤ **Cadmium**

Le cadmium est détecté dans la plupart des déchets solides d'origine domestique, industrielle, hospitalière, agricole.

On le trouve notamment dans :

- les batteries et accumulateurs, les piles ;
- les PVC et autres plastiques (le cadmium est utilisé comme stabilisant et colorant couvrant une gamme allant du jaune au rouge) ;
- les résidus d'engrais phosphatés ;
- les équipements électroniques ;
- certaines peintures.

On le recense également dans les déchets liquides de vidange (huiles usagées) et dans les boues de station d'épuration.

La teneur en cadmium dans les déchets bruts est comprise entre 0,3 et 6 g/t et est en moyenne de 3,3 g/t (étude allemande effectuée sur 76 échantillons de déchets urbains entre 1976 et 1980).

Les valeurs données pour les ordures ménagères en France sont comprises entre 3 et 5 g/t.

### ➤ **Plomb**

Il est présent dans les déchets solides et provient :

- de la ferraille ;
- des piles et batteries ;
- des matières plastiques (caoutchouc renfermant du PbO) ;
- des pigments de peinture ;
- des papiers et cartons.

On le trouve donc dans les déchets industriels banals et dans les déchets ménagers. La teneur moyenne en plomb dans les ordures ménagères est comprise entre 268 et 320 g/t, les concentrations pouvant varier de 100 à 700 g/t.

➤ **Nickel**

Le nickel est contenu dans les pièces métalliques (déchets de chantiers), les aciers inoxydables, les piles et les batteries, les céramiques, les aimants.

On le retrouve donc dans les ordures ménagères, dans les déchets dangereux et dans les boues d'épuration.

La teneur moyenne en nickel dans les ordures ménagères est de 16 g/t.

➤ **Arsenic**

L'arsenic est à la base une impureté significative de nombreux minerais.

Le trioxyde d'arsenic est utilisé :

- en métallurgie (dans les alliages des grilles des batteries, dans les métaux de soudure) ;
- dans la fabrication des pesticides, fongicides, insecticides ;
- dans les sels de protection des bois ;
- en chimie (produit pharmaceutiques pigments de peinture, tannerie) ;
- dans l'industrie du verre (comme dégazeur ou colorant).

On le trouve en particulier dans les déchets de métaux non ferreux, dans les déchets de chantiers, les déchets agricoles, les boues de l'industrie chimique, les déchets ménagers.

L'arsenic est contenu dans les déchets ménagers à des teneurs de l'ordre de 9 g/t.

---

**MECANISME DE FORMATION**

---

Sous l'effet de la température, les métaux lourds contenus dans les déchets se volatilisent. Ils subissent une série de réactions pour former des halogénures (chlorures, fluorures, bromures, iodures) du métal considéré.

Le plomb, métal semi-volatil, est émis en gazéification sous forme de PbS, PbCl. Ces espèces seront majoritairement éliminées au niveau du laveur de gaz.

Les émissions de mercure sont un problème aussi bien pour les installations de combustion que de gazéification, du fait des points d'ébullition très bas du mercure (360°C). Les formes chimiques du mercure émis en gazéification, sont Hg<sup>0</sup>, HgCl<sub>2</sub>, HgS. Le mercure élémentaire Hg<sup>0</sup> est majoritaire en gazéification.

---

### COMPOSE

---

**Les poussières** définissent l'ensemble des particules solides en suspension dans le gaz de synthèse produit.

---

### CARACTERISTIQUES

---

#### **Famille de composés**

Plusieurs appellations plus ou moins synonymes sont utilisées pour désigner ce type de composé. Les termes « particule » ou « poussière » ont plusieurs significations selon le domaine concerné. La définition choisie dans le cadre de cet ouvrage est une petite partie de matière solide (ou en fusion) en suspension dans le gaz de synthèse.

Cette catégorie de composé peut être divisée en plusieurs sous-classes, selon leur nature (cendres volantes, fragments de combustibles imbrûlés, ...), leur granulométrie (0,005  $\mu\text{m}$  à environ 100 $\mu\text{m}$ ), leur vitesse de chute, leur origine, ou leurs effets sur la santé.

Cette présentation traite essentiellement des poussières particulières.

#### **Granulométrie**

Le terme poussière regroupe les particules solides totales en suspension (TSP solide), représentatives de la fraction inhalable des particules dans l'air. Ainsi la taille à partir de laquelle les particules sont considérées comme TSP varie selon les pays.

- En Europe, elles correspondent aux particules en suspension inférieures à environ 100  $\mu\text{m}$ .

Les particules peuvent être classées en 4 catégories :

- TSP : la totalité
- PM10 : particules avec un diamètre < 10  $\mu\text{m}$  ;
- PM2,5 particules avec un diamètre < 2,5  $\mu\text{m}$  ;
- PM1 : poussières fines : de diamètre < 1  $\mu\text{m}$
- poussières moyennes : de taille comprise entre 1 et 40  $\mu\text{m}$

#### **Résistivité**

Par définition, la résistivité (exprimée en  $\Omega\cdot\text{cm}$ ) désigne la résistance électrique d'un échantillon de poussière d'un  $\text{cm}^2$  de section et d'un centimètre d'épaisseur. Les deux paramètres  $\rho_v$  et  $\rho_s$  varient en fonction de la température.

La résistivité est probablement la propriété la plus importante des poussières. Elle joue un rôle fondamental dans le fonctionnement des électrofiltres. La zone de résistivité maximale se situe entre 150 et 180 °C. Les électrofiltres sont rarement utilisés au-dessus de 350 °C.

---

## SOURCES DE FORMATION

---

Les poussières proviennent des particules solides non combustibles.

La composition du mixte déchet qui varie en fonction du lieu géographique, de la période de l'année, ..., influencera la composition des cendres.

Il est répertorié, après analyse des cendres, trois familles d'éléments suivant les critères suivants :

- Majeur (>1%) : silicium, calcium, aluminium, chlore, sodium, potassium, fer, magnésium, zinc, carbone, soufre, oxygène ;
- Mineurs (0,1 à 1%) : titane, plomb, cuivre, phosphate, baryum, étain, fluor, bore ;
- Traces (<0,1%) : manganèse, antimoine, vanadium, molybdène, arsenic, strontium, chrome, nickel, cobalt, argent, mercure.

La nature des éléments contenus dans les particules découle de la condensation des substances de la phase gazeuse à la surface des particules.

Certain déchets ont tendance à former plus de cendre que d'autres. C'est le cas de certains déchets dits cendreux comme notamment :

- les peintures de PVC ;
- les goudrons ;
- les concentrés de liqueur de papeteries ;
- les eaux chargés en phénols, résine, huiles, ...

---

## MECANISME DE FORMATION

---

Les émissions particulières correspondent à l'ensemble des polluants particuliers sous forme de fines particules solides, inertes ou carbonées, ainsi qu'aux aérosols formés en gazéification, et entraînés par le gaz de synthèse sous forme solide ou liquides condensés.

Les taux d'envols particuliers sont fonction des technologies de gazéification utilisées (fours tournants, lits fluidisés). Ils sont, cependant, limités par les faibles volumes gazeux générés en gazéification ( $2500-3500 \text{ Nm}^3/t_{\text{déchet}}$ ) et par la formation éventuelle de slag, en particulier, dans les gazéificateurs entraînés.

La fraction minérale de ces émissions particulières provient principalement des envols libérés à l'issue de la gazéification complète des particules.

Cependant, une fraction importante de la charge carbonée, en cours de gazéification, est fragmentée dans sa phase de pyrolyse, par des processus de gonflement, dus au départ des volatils, suivis de processus de rupture des particules carbonées, entraînant des envols de fines particules de carbone non converti, venant s'ajouter aux fractions minérales.

Des particules solides peuvent également être formées par la condensation de vapeurs. Dans ce cas, la formation des particules sont dirigées par la formation de noyaux de condensation puis par le grossissement de ces noyaux servant de support de condensation. Les particules formées sont d'autant plus petites que la température initiale de formation des vapeurs est plus élevée et que le refroidissement est plus brutal, la limite inférieure correspondant aux dimensions théoriques des noyaux (quelques millièmes de micromètres), lorsque le temps de refroidissement est plus court que le temps de formation du noyau.

Une attention particulière doit être apportée **au niveau de la température** pratiquée dans les enceintes de gazéification, et ce, quand la charge entrante consiste essentiellement en biomasse ligno-cellulosique ou en déchets, du fait de la composition des cendres produites dans ce cas, en particulier leur forte **teneur en composés alcalins**. En effet, les teneurs élevées en composés alcalins (Na, K) contenus dans les cendres de biomasse ou de déchets, diminuent la température de ramollissement/fusion de ces cendres, ce qui amplifie les processus d'enrochage et de dépôts dans les installations. Ces dépôts minéraux fondus, se collent alors sur les parois des enceintes de gazéification, ainsi que sur les parois des dispositifs aval de traitement des gaz produits, diminuant fortement l'opérabilité du procédé.

---

**COMPOSE**


---

Une définition générale **des goudrons** peut être donnée comme : « ensemble des produits organiques produits lors d'un traitement thermique ou lors de la gazéification de matière organique »  
 Les goudrons sont un ensemble d'hydrocarbures condensables complexes, incluant des composés d'un ou plusieurs cycles aromatiques. Cependant, on trouve dans la littérature de nombreuses définitions.

---

**CARACTERISTIQUES**


---

**Familles de composés**

Le très grand nombre de composés qui peuvent être rencontrés pour ce type de produit rend complexe sa classification. Les goudrons dans le procédé de gazéification peuvent contenir des centaines de composés.

Les constituants principaux des goudrons sont les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP), composés comprenant plusieurs cycles aromatiques, les Composés Organiques Volatils (COV) et les phénols.

- ***Les COV (et les HAP) feront l'objet de fiches complémentaires pour compléter et simplifier la présentation des goudrons.***

Des classifications ont été appliquées dans le but de pouvoir comparer les différents procédés et études liées à formation de goudron et ainsi répondre à la complexité de ce composé. Par exemple :

- Classification en 2 groupes :

Utilisation de deux familles de goudrons. Les composés facilement destructibles (« easy-to-destroy » ou « soft ») et les composés difficilement destructibles (« difficult-to-destroy » ou « hard ») qui ne sont détruits qu'avec un temps de séjour important. Cette vision est surtout utile aux études sur la dégradation des goudrons et leurs réactivités.

- Classification en 4 classes (3 groupes) :

Ces classes ont été créées en rapport avec les régimes de réactions :

Les produits primaires produits entre 400 °C et 600 °C ;

Les produits secondaires produits correspondant aux températures de 600 à 800 °C ;

Les produits tertiaires alkyles produits aux températures de 800 à 1000 °C ;

Les produits tertiaires condensés, qui sont les HAP non substitués.

- Classification en 5 groupes :

Cette classification prend en compte la solubilité et la capacité à condenser des composés plutôt que leur réactivité.

Classe 1 : les goudrons indécélabes par chromatographie phase gaz ; ce sont des composés très lourds ;

Classe 2 : les composés hétérocycliques qui contiennent un hétéro atome ;

Classe 3 : les aromatiques légers à un seul cycle : toluène, styrène, éthyl-benzène...

Classe 4 : les composés polyaromatiques légers : composés à deux ou trois cycles, ils condensent à de fortes concentrations et à des températures intermédiaires : indène, naphthalène, phénanthrène...

Classe 5 : les composés polyaromatiques lourds, ayant plus de trois cycles. Ils condensent à des températures basses et à de très faibles concentrations : pyrène, fluoranthrène...

## Incidences des goudrons

Les goudrons se condensent facilement ce qui implique des difficultés pour la bonne marche du procédé de gazéification et également des procédés en aval. En effet, au sein du procédé de gazéification les goudrons se condensent sur les points froids et cela induit des problèmes d'usure et de corrosion des installations et une moins bonne efficacité des échanges thermiques. De plus, les goudrons peuvent former du coke par cokage ou des suies par polymérisation. Tous ces dépôts sont à l'origine non seulement de colmatage des canalisations ou des installations mais également de la désactivation des catalyseurs. Par ailleurs, les goudrons sont susceptibles de former des aérosols quand la température décroît. Le centre de recherche en énergie des Pays-Bas, ECN, a créé un site Internet ([www.thersites.nl/tardewpoint.aspx](http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx)) dans lequel on peut obtenir le point de rosée pour une composition en goudrons donnée ce qui permet de connaître la température à maintenir en sortie de procédé pour ne pas avoir de condensation des goudrons.



Comme cela a été indiqué dans le chapitre 1.9 précédant, le gaz de synthèse produit doit respecter des teneurs strictes en goudrons pour être utilisé en aval du gazéifieur.

<b>Application</b>	<b>Concentration en goudrons</b>
Compresseur	50 ppm à 5 mg.Nm <sup>-3</sup>
Moteur à combustion	30 – 500 mg.Nm <sup>-3</sup>
Turbines à gaz	0,05 ppm à 5 mg.Nm <sup>-3</sup>
Piles à combustible : MCFC	0,5 % vol pour les aromatiques
Gaz de synthèse	0,02 mg.Nm <sup>-3</sup> en particules solides 0,1 mg.Nm <sup>-3</sup> en goudrons

---

## **SOURCES DE FORMATION**

---

Les goudrons proviennent de la dégradation de la matière première, n'ayant pas subi un craquage thermique nécessaire pour les abattre en fin de réaction dans le gazéifieur.

---

## MECANISME DE FORMATION

---

La formation des goudrons commence à faible température lors de la dégradation de la matière organique. En effet, les liaisons des molécules sont cassées formant de grosses molécules appelées les goudrons primaires. Par la suite ces goudrons primaires peuvent être transformés en goudrons secondaires à des températures moyennes. Enfin, à haute température ces goudrons se transforment en goudrons tertiaires.

On observe que les composés à un cycle aromatiques, tels que les phénols (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O), crésols (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>O) et le toluène (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), sont majoritaires à 700°C, tandis que des hydrocarbures à deux cycles benzéniques, tels que le naphthalène (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) et l'indène (C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>), sont les composés majoritaires formés à 900°C.

En gazéification, les goudrons formés subissent un certain nombre de réactions secondaires, en fonction de la composition de l'atmosphère du gazéifieur (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O), de type :

- ✓ Réaction d'oxydation partielle :  $C_nH_m + (n/2) O_2 \rightarrow n CO + (m/2) H_2$
- ✓ Réaction de reformage à sec :  $C_nH_m + n CO_2 \rightarrow (m/2) H_2 + (2n) CO_2$
- ✓ Réaction de reformage à la vapeur d'eau, fortement endothermique (200 à 300 kJ/mol) :  $C_nH_m + n H_2O \rightarrow (m/2 + n) H_2 + n CO_2$
- ✓ Réaction d'hydrogénation :  $C_nH_m + (2n - m/2) H_2 \rightarrow n CH_4$
- ✓ Réaction de craquage thermique :  $n C_{x_1}H_{y_1} \rightarrow n(x_1/x_2) C_{x_2} H_{y_2} + 0,5 (ny_1 - n(x_1/x_2)y_2) H_2$

### 2.3.7. COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS (COV)

---

#### COMPOSE

---

La définition d'un **composé organique volatil (COV)** repose à la fois sur des critères chimiques et physiques. En effet, les COV sont tout d'abord des composés organiques, c'est-à-dire des composés contenant au moins l'élément carbone et un ou plusieurs autres éléments tels que l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, les halogènes (fluor, chlore, brome, iode), le soufre, le phosphate, le silicium, etc.

De plus, les COV se caractérisent par leur grande volatilité : ils passent facilement de l'état liquide à l'état gazeux, dans des conditions normales de pression et de température. Selon Environnement Canada, il existe des milliers de composés qui correspondent à cette définition. L'EPA a dressé une liste de 318 COV.

Selon la directive 199/13/CE du 11/03/99, relative à la réduction des émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, les COV sont définis par : « Tout composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 KPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondre dans les conditions d'utilisation particulières. Aux fins de la présente directive, la fraction de crésote (huile extraites de goudrons) qui dépasse cette valeur de pression de vapeur à la température de 293,15 K est considérée comme un COV. »

**Classement :**

La famille des COV peut être divisée en 5 groupes :

- Les alcanes : hydrocarbures de formule  $C_nH_{2n+2}$  où n est un entier naturel. Les alcanes proviennent essentiellement des produits pétroliers.
- Les alcènes et alcynes : hydrocarbures insaturés. Les alcènes sont caractérisés par au moins une double liaison entre deux atomes de carbones types  $C_nH_{2n}$  où n est un entier naturel pour les composés aliphatiques. Les alcynes se caractérisent par une triple liaison entre deux atomes de carbone  $C_nH_{2n-2}$ .
- Les aldéhydes et cétones : composés dérivés d'un alcool, composés d'un groupement carbonyle. Les aldéhydes sont des composés organiques insaturés obtenus à partir d'un alcool qui a perdu un atome d'hydrogène. Les cétones sont des composés dérivés d'un alcool par la perte de deux atomes d'hydrogène.
- Les hydrocarbures aromatiques monocycliques. Ce sont des hydrocarbures contenant un noyau benzénique.
- Les hydrocarbures halogénés : Cette dénomination regroupe les hydrocarbures chlorés, bromés ou fluorés.

On peut classer les COV selon deux grandes familles :

- Hydrocarbures « pétroliers » : alcanes, oléfines, hydrocarbures benzéniques et naphthéniques de la série cyclique dont les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) et leurs dérivés halogénés ;
- Solvants oxygénés : alcools, cétones, esters, solvants chlorés (trichloréthylène, ...).

**Parmi les COV, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques légers (HAP) sont considérés à part car ils sont persistants. Une fiche polluant leurs sera d'ailleurs attribuée dans ce chapitre.**

On fait parfois une distinction entre les composés organiques volatils et semi-volatils à partir de leur tension de vapeur. Les composés semi-volatils sont entraînés à la vapeur d'eau ; ils sont moins couramment détectés que les volatils et à des concentrations inférieures. Les valeurs suivantes présentent la valeur de la tension de vapeur dans les conditions normales de températures et de pression (valeur arbitraire) :

Volatils > 10 mm Hg

Semi-volatils < 10 mm Hg

La norme NF ISO 16000-6 définit les COV selon leur température d'ébullition et distingue la classification adoptée par l'OMS en 1989.

Très volatils :  $T_{éb} < 50 - 100 \text{ °C}$

Volatils :  $50 - 100 \text{ °C} < T_{éb} < 240 - 260 \text{ °C}$

Semi-volatils :  $240 - 260 \text{ °C} < T_{éb} < 380 - 400 \text{ °C}$

La distinction peut aussi être reliée au nombre d'atome de carbone formant la molécule :

COV volatils nombre de carbone inférieur à 9

COV semi-volatils nombre de carbone compris entre 9 et 12

HAP nombre de carbone supérieur à 12

L'arrêté du 20 septembre 2002 relatif aux installations d'incinération et de co-incinération ne parle plus directement de COV, mais de « substances organiques à l'état de gaz ou de vapeur ». Les émissions sont également exprimées en carbone organique total.

Parmi cette liste, 12 COV sont plus fréquemment détectés et à des concentrations pouvant être importantes lors de la gazéification de déchets :

Benzène	$C_6H_6$
Toluène	$C_6H_5CH_3$
Tétrachlorure de carbone	$CCl_4$
Chloroforme (trichlorométhane)	$CHCl_3$
Chlorure de méthylène	$CH_2Cl_2$
Trichloréthylène	$CHCl = CCl_2$
Trétrachloroéthylène	$CCl_2 = CCl_2$
1,1,1-Trichloréthane	$CH_3CCl_3$
Chlorobenzène	$C_6H_5Cl$
Naphtalène (semi-volatil)	$C_{10}H_8$
Phénol (semi-volatil)	$C_6H_5OH$
Diéthylphtalate (semi-volatil)	$C_{12}H_{14}O_4$

### **Caractéristiques physico-chimiques**

Les COV sont des composés odorants, notamment ceux issus des familles suivantes :

- amines (R-NH<sub>2</sub> et R-NH-R') ;
- mercaptans, molécules soufrées (R-SH) ;
- dérivés oxygénés (aldéhydes R-CHO, cétones R-CO-R') ;
- composés aromatiques selon le type.

Le tableau ci-après présente les tensions de vapeur de certains COV :

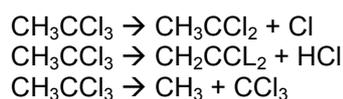
Composé	Formule	Tension de vapeur	
		mm Hg	(Temp °C)
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	100	26,1
Toluène	C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	40	32
Tétrachlorure de carbone	CCl <sub>4</sub>	90	20
Chloroforme (trichlorométhane)	CHCl <sub>3</sub>	160	20
Chlorure de méthylène (Dichlorométhane)	CHCl = CHCl(CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	350	20
1,1,1 Trichloroéthane	CH <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )	100	20
Trichloréthylène	CHCl = CCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> )	60	20
Tétrachloréthylène (Perchloréthylène)	CCl <sub>2</sub> = CCl <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	14	20
Chlorobenzène	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	8,8	20
Acroléine	CH <sub>2</sub> = CH CHO (C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O)	268	25
Acrylonitrile	CH <sub>2</sub> = CHCN(C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N)	83	20
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	8,8	20
Naphtalène	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	5,4	20
Xylène-méta	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>	5	16,8
Aroclor 1242 (Famille des PCB)	C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> Cl	1	89,3
Benzaldéhyde (Aldéhyde benzoïque)	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O	1	26,2
Acétaldéhyde	CH <sub>3</sub> CHO(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O)	400	4,9
Acétone	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O)	200	22,7
Styrène (Vinyl benzène)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> = CH <sub>2</sub> (C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> )	6	25

### **Caractéristiques thermique de décomposition des COV**

- **Composés chlorés saturés**

La décomposition des hydrocarbures chlorés saturés (famille du chloroéthane) s'effectue selon un mode de destruction unimoléculaire (pas d'effet de la concentration en oxygène sur la décomposition).

Les réactions unimoléculaires sont (cas du 1,1,1 trichloroéthane) :



Toutefois, les réactions bimoléculaires peuvent se produire avant que la température de décomposition unimoléculaire soit atteinte.

Les phénomènes sont complexes, les réactions peuvent s'orienter vers la production ou l'élimination d'un produit intermédiaire selon la température.

La disparition totale du CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> a lieu à 600°C pour un temps de séjour d'une seconde.

- **Composés chlorés insaturés**

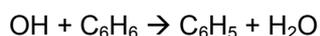
Ils sont plus ou moins stables selon leur nature et les composés dont ils sont issus.

Pour le cas du trichloréthylène, la destruction se fait majoritairement par attaque du radical OH.

- **Composés aromatiques**

Le benzène et ses dérivés simples (toluène, phénol, benzaldéhyde) sont des produits de combustion incomplète communs à tous les composés comprenant un noyau benzénique. D'autres composés comme le chlorophénol sont également formés.

Le benzène est décomposé par arrachement d'un hydrogène du noyau par un radical OH (décomposition complète au-dessus de 788 °C pour des temps de l'ordre d'une seconde) :



---

### SOURCES DE FORMATION

---

Le tableau ci-après présente les substances et matériaux organiques utilisés dans les différents matériaux étant à l'origine du dégagement de certaines familles de COV :

Substances et matériaux	Type de COV dégagé		
	Acroléine	Aldéhydes	Hydrocarbures aromatiques
Cellulose (bois)			
Phenospastes (Phenol Formaldéhyde)			
Poly (acrylonitrile/butadiène/styrène) = ABS			
PVC			
Polysters non saturés (VP)			
Poly méthacrylates de méthyle			
Polyéthylène (PE)			
Polypropylène (PP)			
Polyuréthannes (PUR)			

---

### MECANISME DE FORMATION

---

Les COV sont les produits d'une combustion incomplète lors de la gazéification des déchets et regroupent les diverses molécules organiques.

### 2.3.8. HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

---

#### COMPOSE

---

Les **Hydrocarbures Aromatiques polycycliques (HAP)** sont une famille de composés chimiques constitués d'atomes de carbone et d'hydrogène. Ils sont issus de la fusion de 2 à 7 cycles benzéniques. Ils font partie des polluants organiques persistants (POPs).

---

#### CARACTERISTIQUES

---

##### Les familles de composés :

Les HAP sont caractérisés par leur température d'ébullition supérieure à 200 °C et par le nombre de carbone constituant la molécule (généralement au-dessus de 12).

Le nombre de HAP susceptibles d'être rencontrés est sans limite. En effet, non seulement il n'y a pas de limite au nombre de noyaux accolés, mais le nombre d'isomères augmente considérablement avec le nombre de cycles aromatiques.

L'US EPA complète cette liste pour arriver à 16 HAP prioritaires. Ci-contre, la liste des HAP prioritaires, leur représentation et leur température de destruction (cf. fiche COV pour la définition) :

Composés	Formule	T99(2) °C : Température de destruction pour une durée de 2 secondes
Acenaphthène	C12H10	1090
Acenaphthylène	C12H8	
Anthracène	C14H10	
Benzo[a]anthracène	C18H12	1060
Benzo[b]fluoranthène	C20H12	1060
Benzo[z]fluoranthène	C20H12	1062
Benzo[ghi]perylène	C22H12	
Benzo[a]pyrène	C20H12	1025
Chrysène	C18H12	1060
DiBenz[ah]anthracène	C22H14	1020
Fluoranthène	C16H10	1062
Fluorène	C12H10	
Indeno[1,2,3-cd] pyrène	C22H12	1060
Naphthalène	C10H8	1090
Phenanthrène	C13H10	
Pyrène	C16H10	

### **Caractéristiques physico-chimiques**

- Les HAP sont des composés organiques.
- La masse molaire de ces composés est comprise entre 128 g/mol et plus de 300 g/mol.
- La tension de vapeur et la solubilité dans l'eau sont en général très faibles.

<b>Composés</b>	<b>Température de fusion (°C)</b>	<b>Température d'ébullition (°C)</b>	<b>Masse molaire (g/mol)</b>	<b>Densité</b>	<b>Solubilité dans l'eau à 25 °C (mg/l)</b>
Acenaphthène	93,4	273	154,21	1,2	0,00004
Acenaphthylène	92,5	280	152,2	-	-
Anthracène	215	340	178,23	1,25	0,045
Benzo[a]anthracène	167	435	228,29	1,27	0,0094
Benzo[b]fluoranthène	168	487	252,32	1,27	0,0015
Benzo[z]fluoranthène	217	480	252,32	-	0,008
Benzo[ghi]perylène	278	500	276,34	1,3	0,0007
Benzo[a]pyrène	177	495	252,32	1,35	0,0016
Chrysène	258	448	228,29	1,27	0,0018
DiBenz[ah]anthracène	270	524	278,35	1,28	0,005
Fluoranthène	108	384	202,26	1,2	0,206
Fluorène	115	295	166,22	1,2	1,68
Indeno[1,2,3-cd]pyrène	164	505	276,34	1,07	0,0002
Naphthalène	80,2	218	128,17	1,02	31,7
Phenanthrène	99,2	340	178,23	1,18	1
Pyrène	151	404	202,26	1,27	0,132

### **SOURCES DE FORMATION**

Pour ce paragraphe se répertorier au paragraphe & 2.3.7 présentant les sources de formation des COV.

Mais attention tout les HAP ne sont pas des COV, alors des sources de formation de HAP différentes existent, mais ne sont pas explicité ici.

### **MECANISME DE FORMATION**

Les HAP sont généralement produits lors de la combustion incomplète des matières organiques ou des processus de pyrolyse.

La production de HAP est favorisée par des températures élevées et des faibles taux d'aération.

---

**COMPOSE**


---

- **Composés bromés**
    - Br<sub>2</sub> : Brome ;
    - HBr : Bromure d'hydrogène ou gaz bromhydrique (improprement appelé acide bromhydrique).
  - **Composés iodés**
    - I<sub>2</sub> : iode ;
    - HI : iodure d'hydrogène ou gaz iodhydrique (improprement appelé acide iodhydrique).
- 

**CARACTERISTIQUES**


---

**Caractéristiques physico-chimiques**

- **Caractéristiques du Br<sub>2</sub>**
  - Le Brome est liquide dans les conditions ordinaires de température et pression (15 °C, 760 mmHg).
  - C'est un corps pur de couleur rouge-brun excessivement toxique et agressif qui possède une odeur désagréable et irritante, et émet à froid d'abondantes vapeurs suffocantes.
    - Masse molaire : 159,8 g/mol ;
    - Température d'ébullition : 58,8 °C ;
    - Densité à 20°C : 3,1 ;
    - Densité de vapeur : 5,5 ;
    - Tension de vapeur : 24 KPa à 20°C ;
    - Le brome est miscible dans toutes les proportions avec de nombreux solvants organiques ;
    - Il est soluble dans l'eau à raison de 34 g/litre à 20 °C. Formation d'acides bromhydrique et hypobromeux.
  - C'est un oxydant très réactif avec de nombreux composés : matières organiques combustibles, ammoniacque, aluminium, titane, mercure, antimoine, hydrogène, phosphore, sodium, potassium...
  - Le brome anhydre ne réagit qu'avec certains métaux comme l'aluminium et le titane à température ambiante, contrairement au brome humide qui corrode la plupart des métaux.
- **Caractéristiques du HBr**
  - Le bromure d'hydrogène est un gaz incolore dans les conditions ordinaires de température et pression (15 °C, 760 mm Hg), il dégage des fumées blanches dans l'air humide.
  - Masse molaire : 81 g/mol ;
  - Point de fusion : -87 °C ;
  - Température d'ébullition : - 66,7 °C ;
  - Tension de vapeur : 20,7 atm dans les conditions normales ;
  - Il est soluble dans l'eau (hydrolyse) ainsi que dans quelques composés organiques et minéraux ;
  - Il réagit avec la plupart des métaux en présence d'humidité, entraînant une corrosion rapide et libérant de l'hydrogène. Il peut réagir violemment avec les alcalis.
- **Caractéristiques du I<sub>2</sub>**
  - L'iode est un solide cristallin à température ordinaire (15°C), noir violet, il présente un éclat légèrement métallique et une odeur caractéristique ;
  - A chaud, il émet des vapeurs violettes ;
  - Masse molaire : 253,8 g/mol ;
  - Température de fusion : 113,6 °C ;
  - Température d'ébullition : 184 °C ;
  - Densité à 20°C : 4,93 ;
  - Densité de vapeur : 9.
  - Il est légèrement soluble dans l'eau à raison de 0,293 g/litre à 20°C, et se dissout plus facilement dans des solutions aqueuses de iodure ainsi que dans de nombreux solvants organiques.

- Il réagit lentement avec les métaux qui forment des iodures non volatils, à l'exception du cuivre et de l'argent qui sont attaqués immédiatement. La réaction est plus rapide avec les métaux tels que l'aluminium, le titane ou le zirconium qui forment des iodures volatils.

➤ **Caractéristiques du HI**

- L'iodure d'hydrogène est un gaz incolore dans les conditions ordinaires (15 °C, 760 mm Hg), il est toxique et très avide d'eau.
- Masse molaire : 127,9 g/mol ;
- Température de fusion : -51 °C ;
- Température d'ébullition : -35,5 °C ;
- Soluble dans l'eau (570 g par litre d'eau à 20°C) ;
- Réaction possible avec les substances organiques et les alcalins.

### SOURCES DE FORMATION

**Le brome est utilisé**

- Pour le traitement des eaux ;
- Pour la synthèse de différents composés : dibromure d'éthylène, d'ignifugeants, de pesticides, de colorants, de produits pharmaceutiques... ;
- Pour la fabrication des bromures organiques dans l'industrie des matières colorantes.

On trouve donc le brome :

- Dans les déchets ménagers en faible quantité (dû essentiellement à des résidus souillés de pesticides) ;
- Dans des déchets industriels et déchets toxiques en quantité dispersées.

• **L'iode est utilisé**

- Dans la fabrication de produits organiques ou minéraux, comme des produits pharmaceutiques ou photographiques, des désinfectants et des colorants ;
- Comme catalyseur en synthèse organique ;
- Dans les laboratoires comme réactif.

On trouve donc de l'iode dans les déchets industriels et déchets toxiques en quantités dispersées (déchets radioactifs hospitaliers).

Les MTD annoncent des concentrations dans les déchets dangereux variant entre 0 et 80 mg/Kg de matière sèche pour le brome et 0 et 50 mg/Kg de matière sèche pour l'iode.

### MECANISME DE FORMATION (DU HI ET HBR)

Le brome et l'iode contenus dans les déchets sont volatilisés à haute températures sous forme de Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub>. Ces composés réagissent avec de la vapeur d'eau pour former l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique.

Pour le brome qui est très réactif, la réaction est la suivante :



---

### COMPOSE

---

Nous parlerons dans le cas de notre étude de l'**azote** sous la forme du gaz diatomique, le **N<sub>2</sub>**.

---

### CARACTERISTIQUES

---

#### Caractéristique physico-chimiques

- gazeux à température ambiante,
- incolore, inodore,
- température de fusion : -210°C
- température d'ébullition : -196°C

#### Caractéristiques thermiques

- température d'auto-inflammation :
- gaz léger que la gravité terrestre ne peut d'ailleurs retenir

---

### SOURCES DE FORMATION

---

Dans le cas d'une gazéification à l'air, l'azote résulte essentiellement de la présence de N<sub>2</sub> dans l'agent de gazéification utilisé que l'on retrouve donc en sortie du gazéifieur dans le gaz de synthèse.

Ce diazote présent dans le gaz de synthèse a le désavantage de diminuer le taux de PCI du gaz et de produire après valorisation dans un moteur ou une turbine à gaz des NOx en sortie des fumées.

En gazéification, de l'ordre de 80% de l'azote contenu dans la charge entrante est converti en gaz.

---

### MECANISME DE FORMATION

---

En gazéification, compte tenu de l'atmosphère globalement réductrice du réacteur, on n'observe peu ou pas de formation de NOx thermique. L'azote lié au combustible, se transforme, lui, principalement en azote moléculaire, du fait de la présence simultanée de carbone fixe et les cendres, entraînant la réduction catalytique des NO combustibles éventuellement générés par la combustion partielle de la charge. Le carbone fixe (char) fournit une surface catalytique pour la réduction du NO par le CO. De même, le char formé apparaît très efficace pour la réduction catalytique du N<sub>2</sub>O. Ainsi, les réacteurs de gazéification permettent la réduction des émissions de NOx à la source.

Ainsi, l'azote lié au combustible, se transforme principalement en azote moléculaire N<sub>2</sub>, en ammoniac NH<sub>3</sub> et en acide cyanhydrique HCN.

La présence de diazote dans le gaz de synthèse est due principalement à l'air utilisé comme agent de gazéification. Cet azote moléculaire, contenu dans l'air, ne forme pas dans le cas de la gazéification d'oxydes d'azote (NOx), puisqu'on est en milieu réducteur.

### 2.3.11. DIOXYDE DE CARBONE (CO<sub>2</sub>)

---

#### COMPOSE

---

Le **dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>)** est gazeux à température et pression ambiante. Il est présent dans l'atmosphère à l'état naturel (concentration de 0,03 à 0,06 % en volume).

---

#### CARACTERISTIQUES

---

##### Caractéristique physico-chimiques

- gazeux à température ambiante,
- incolore, inodore,
- température de fusion : -56,6°C à 526 kPa
- température de sublimation : -78,5 °C
- densité du gaz : 1,53 (plus lourd que l'air)
- solubilité dans l'eau : 88 ml/L à 20°C, formation d'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)
- masse molaire : 44,01 g/mol
- tension de vapeur : 5860 kPa à 21°C

En atmosphère sèche, il n'attaque pas les métaux et les alliages. En revanche, il devient corrosif pour la plupart des métaux en présence d'humidité (sauf pour certains matériaux comme les aciers inoxydables types 316, 309, 310). A haute température, le CO<sub>2</sub> oxyde le molybdène, le tungstène, le fer, les aciers et alliages à base de nickel.

##### Caractéristiques thermiques

Le dioxyde de carbone est un composé ininflammable et stable, qui se dissocie qu'à très haute température (1000 à 2000°C).

---

#### SOURCES DE FORMATION

---

En gazéification, le dioxyde de carbone est obtenu par l'oxydation thermique partielle du carbone contenu dans les déchets puisque le milieu est pauvre en oxygène ainsi que par la conversion déplacée du CO formé, par la vapeur d'eau.

La teneur en carbone des déchets ménagers est estimée à 34,9% de matière sèche, selon la campagne de mesure MODECOM de 2009.

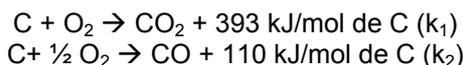
---

#### MECANISME DE FORMATION

---

La combustion partielle du carbone en gazéification n'est utilisée que dans le but d'apporter l'énergie nécessaire aux réactions endothermiques.

L'oxydation du carbone donne lieu aux réactions suivantes :



Avec  $k_1 > k_2$

Du dioxyde de carbone est généré, in situ, en gazéification, par la réaction de conversion déplacée (shift conversion) du CO à la vapeur d'eau.



## 2.4. TECHNIQUE DE MESURE DES POLLUANTS

---

*Cette partie sur les techniques de mesure ne représente pas le cœur de l'étude mais doit être abordée pour le prendre en compte. Cependant les informations présentes sont à titre indicatives et ne sont pas exhaustives des technologies et recherches présentes dans le domaine.*

Dans ce volet de l'étude, il est nécessaire d'insister sur le fait que les mesures dont il est question ne sont pas réalisées dans le but de vérifier le bon respect de la réglementation sur les émissions. Ce rapport se préoccupe essentiellement d'identifier les techniques de mesures existantes pour les composants présents dans le syngas, en aval du traitement des polluants, dans le but de confirmer l'adéquation des teneurs après abattages envers le dispositif de valorisation retenu.

Les techniques de mesures utilisées pour mesurer la teneur en polluants dans les gaz de synthèse existent chez les principaux fabricants d'appareils de mesures. En France, les principaux fournisseurs de ces appareils sont : ABB, Environnement SA, Sick maihak et Siemens.

Selon le type de mesure, d'appareil et selon les configurations de l'installation, la mesure peut se faire de deux manières :

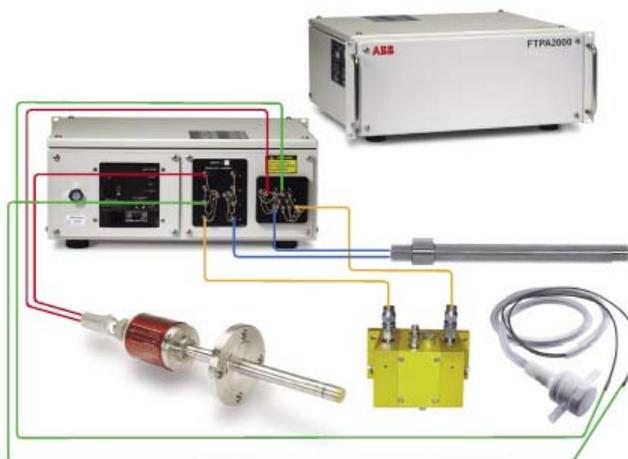
- La mesure in-situ consiste à placer le capteur dans le conduit. Ce type d'installation peut poser des problèmes au niveau de l'encrassement et de l'espace disponible pour l'équipement. L'étalonnage et l'entretien des appareils peuvent s'avérer problématiques et des interférences de mesures sont possibles. En règle générale, à technologie équivalente, la sensibilité des appareils in situ est moins bonne que la sensibilité des appareils extractifs. En revanche, l'échantillon n'est pas modifié.
- La mesure extractive permet de corriger les inconvénients de la mesure in-situ. Dans ce cas, il s'agit de prélever une partie du gaz à analyser et de le transférer vers un ou des analyseurs, via un système de ligne chauffée ou refroidie. Ce système présente l'avantage de permettre une implantation et un étalonnage plus facile du système, tout en ne réalisant qu'un seul piquage. Ce type d'équipement peut comporter un pré-filtre, suivant le type de mesures réalisées en aval et la concentration en amont. Ce type de mesure est préféré lorsque l'analyseur est complexe ou en cas de manque d'espace ou de conditions, difficiles (température, poussière). Cette méthode nécessite plus d'équipements (systèmes de filtration, pompe, condenseur, armoire climatisée, ...) et peut poser des problèmes en termes de qualité de prélèvement (perte d'informations). Ainsi ce mode de mesure est soumis aux risques d'encrassement de la ligne de prélèvement, de bouchage des filtres par les poussières, de modification des espèces chimiques présentes dans le flux initial, soit par réactions avec le milieu, soit par modification des conditions (température, pression) pouvant provoquer la condensation de certains éléments. De plus, la plupart des appareils opérant sur gaz sec, ceux-ci doivent d'abord être séchés. Cette étape de séchage peut capter certains polluants et ainsi fausser la mesure réalisée en aval.

Il existe 3 modes de mesure :

- Les mesures continues, où l'échantillon est analysé en permanence. Il subsiste un léger temps de réponse, mais ce type de mesure permet de surveiller directement les niveaux d'émission et d'étudier l'influence des paramètres opératoires.
- Les mesures semi-continues sont caractérisées par une étape d'échantillonnage, où les polluants sont captés et prétraités, suivie d'une étape de mesure de la concentration prélevée. Ces cycles durent, en moyenne, plusieurs minutes. En général, ce type de système se base sur un débit prélevé et un temps de prélèvement pour pouvoir calculer les concentrations dans le gaz. Ce type de mesure implique un temps de réponse conséquent, pouvant s'avérer problématique pour régler les paramètres de fonctionnement.
- Les mesures différées, consistent à effectuer un prélèvement en continu, puis à envoyer le prélèvement dans un laboratoire d'analyse. Ces mesures permettent de détecter la défaillance d'un équipement, mais ne permet pas de piloter l'installation en direct.

### 2.4.1. LES ANALYSEURS MULTI-GAZ

Les professionnels préconisent pour la majorité les analyseurs à infrarouges par Transformée de Fourier (FTIR) pour une demande d'analyse sur des gaz de synthèse. Ces analyseurs, plus onéreux, prennent le pas sur les analyseurs infrarouges à corrélation par filtre gazeux (IR-GFC), en raison de leur capacité à pouvoir potentiellement mesurer des gaz supplémentaires par simple modification logicielle. Ils permettent aussi d'atteindre des minimums détectables plus bas que le IR GFC pour certains composants.



Analyseur FTSW100 (ABB) - type FTNIR (FTIR)

Les modèles d'analyseur multi-gaz existant en plus des FTIR et IR-GFC (analyseurs infrarouges à corrélation par filtre gazeux) sont :

- analyseurs à spectroscopie d'absorption optique différentielle (DOAS)
- analyseurs type NDIR (Non dispersive infra red)
- TDLS (tunable diode laser in situ)

Il existe ensuite les technologies de mesures qui peuvent être utilisées pour un type de polluant donné.

### 2.4.2. LES MÉTHODES DE MESURE PAR POLLUANT

#### Mesure des goudrons

Les chercheurs et industriels ont souvent développé leur propre technique d'analyse des goudrons, afin de tester et d'améliorer les performances de leurs procédés. Les installations mises en œuvre pour caractériser et quantifier de manière reproductible les produits organiques contenus dans les gaz sont relativement complexes. Elles nécessitent une ligne d'échantillonnage précise permettant de condenser à froid les goudrons avant leur analyse par chromatographie. Le fait qu'aucune norme n'existait pour ce type d'analyse freinait le développement de la filière dans la mesure où il est difficile de comparer les performances des procédés les uns avec les autres.

Dans le cadre d'un projet européen du 5<sup>ème</sup> PCRD, un groupe de recherche a travaillé sur la mise au point d'une procédure d'échantillonnage et d'analyse des goudrons (Tar Protocol), en vue de rédiger une norme européenne applicable à tout type de procédés de gazéification et de fixer des seuils limites d'émissions de polluants. Le protocole de mesure est à utiliser pour des conditions de gazéification se situant entre 0°-900°C, 0,9-60bar et pour des concentrations de 1 à 100 g/m<sup>3</sup><sub>n</sub>.

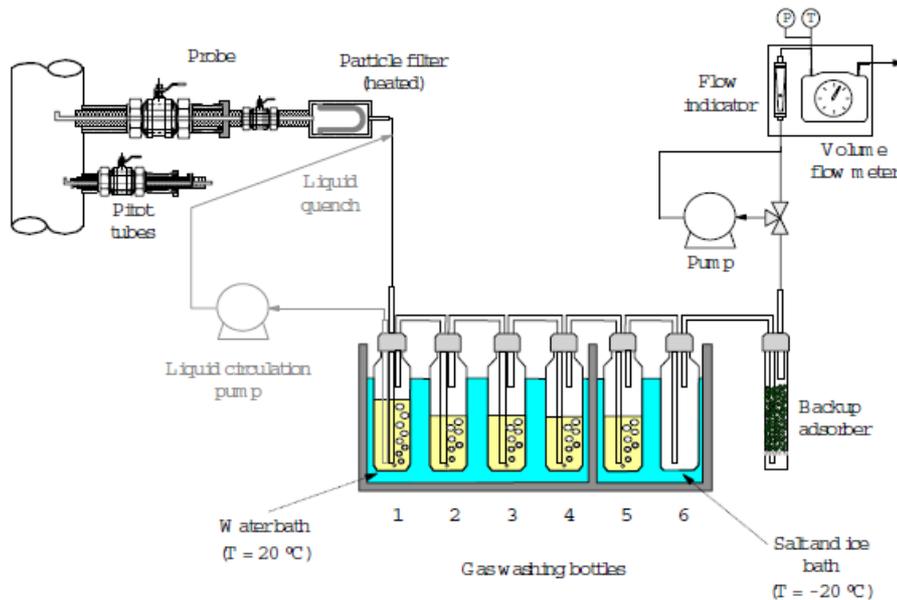


Schéma du module d'échantillonnage des goudrons (tarprotocole)

Le protocole d'échantillonnage et d'analyse avec toutes les indications est disponible sur le site suivant : <http://www.tarweb.net/results/index.html>

### Mesure des COV

Deux méthodes de mesures sont possibles pour quantifier les émissions de COV totaux d'une unité :

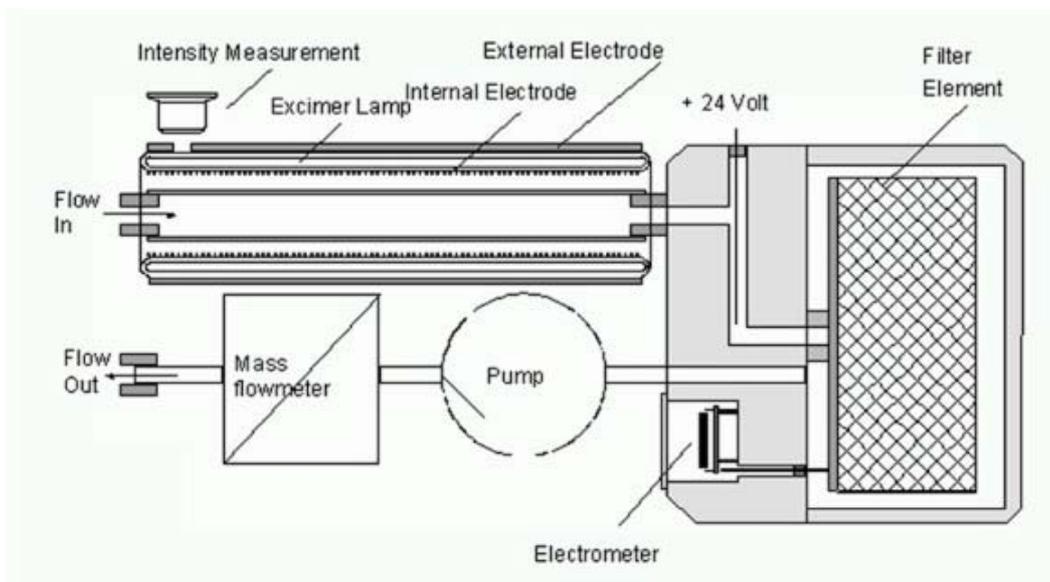
- La technologie FTIR, qui nécessite de connaître les polluants, afin de calibrer l'appareil.
- La technologie FID (détecteur à ionisation de flamme)

Les analyseurs FID sont constitués d'une cellule chauffée dans laquelle est brûlé l'échantillon à analyser. La combustion est assurée par de l'hydrogène et de l'air épuré. Les atomes d'hydrocarbures sont alors dissociés dans la flamme du brûleur à oxyder par l'oxygène présent en  $\text{CHO}^+$ . Le courant ionique mesurable est alors directement proportionnel à la quantité de carbone des substances organiques présentes dans l'échantillon.

Ce type de mesure nécessite un équipement important, des consommables (hydrogène) et ne permet pas de distinguer les différentes proportions des polluants présents. La mesure est extractive.

### Mesure des HAP

Il est possible d'analyser en continu la concentration totale en HAP particulaires dans un effluent ou dans l'air ambiant. Cette analyse est basée sur l'ionisation photoélectrique des poussières. Les HAP adsorbés à la surface des particules sont sensibles à la photo-ionisation. Une particule sur laquelle des HAP seraient adsorbés et qui serait soumise à un faisceau UV d'énergie suffisante, émet un photoélectron et qui serait soumise à un faisceau UV d'énergie suffisante, émet un photoélectron et devient chargée positivement. Le courant électrique associé est alors mesuré par un électromètre. Cette méthode fournit la concentration totale en HAP particulaires, mais ne permet pas d'identifier les composés présents ni leur contribution relative à la concentration totale.



### Mesure de concentration en poussières

La méthode de mesure référente pour la concentration des poussières dans les gaz est décrite par la norme NF EN 13284. Cette mesure de référence consiste à prélever un volume connu de ce gaz, en plusieurs points du conduit, dans des conditions bien définies (iso-cinétisme...). Ce volume est ensuite filtré, l'empoussièrément est alors déterminé par pesée des poussières récupérées sur filtre, rapportée au volume de gaz prélevé.

La mesure « continue » de l'empoussièrément peut-être réalisée soit par « sondes  $\beta$  », méthode dont le principe est très proche de la méthode de référence et qui en constitue en fait une automatisation, soit par des méthodes totalement différentes, basées sur la mesure de l'interaction entre les particules en suspension dans le gaz et un faisceau lumineux.

Il existe aussi deux types d'appareils, communément appelés « opacimètres », mettant à profit l'interaction entre un faisceau et les particules en suspension dans le gaz :

- par absorption du rayonnement
- par réflexion ou diffusion du rayonnement
- diffusion en avant

Enfin l'effet tribo-électrique permet de déterminer la teneur en poussière dans un gaz en mesurant les charge électrique créées par le frottement des particules.

Il est possible d'analyser la concentration des poussières avec des températures supérieures à 600°C. Le seuil de sensibilité des poussières de la technologie de Sick-Maihak, est par exemple de 0,1 mg/m<sup>3</sup>.

### Mesure de concentration en mercure

Le mercure contenu dans l'échantillon à analyser est d'abord absorbé sur un filtre à haute température (réacteur thermocatalytique), en règle générale un piège à or (le mercure métallique se combinant à l'or). Lorsque cette phase de collecte est terminée, le piège à or est chauffé électriquement et le mercure se libérant (désorption) est transporté avec un flux de gaz vecteur inerte à travers la cuve du photomètre. Le mercure est alors traversé par un flux lumineux avant d'être mesuré par un récepteur. La concentration du flux à mesurer est alors déterminée à partir de la quantité de mercure mesurée et de la quantité de gaz passée à travers le filtre à or.

Ce type d'analyseurs mesure le mercure total contenu dans l'échantillon : le mercure ionique (HgCl<sub>2</sub>, HgO, HgS), mais également le mercure particulaire (selon le mode de prélèvement).

### 2.4.3. TABLEAU RÉCAPITULATIF DES MODES DE MESURES POSSIBLES

Type d'analyse	FTIR	IR-GFC	DOAS	NDIR	FID	TDL (0-10 ppm)	Technique UV ou par colorimétrie (0 - 100 ppm)	Sonde $\beta$ / Opacimètre	Méthode non-normalisée
<i>HCl</i>	X	X	X			X			
<i>NH<sub>3</sub></i>	X	X	X	X		X			
<i>H<sub>2</sub>S</i>							X		
<i>Métaux lourds</i>									X
<i>Poussières</i>								X	
<i>Goudrons</i>									X
<i>HAP</i>									X
<i>COV</i>	X				X				

## 2.5. BIBLIOGRAPHIE - CHAPITRE 2

- Le Coq L. (2006) - *Les techniques de l'ingénieur* - Elimination des particules - G1710.
- Document sur les meilleures techniques disponibles en matière d'incinération des déchets - 3.1.3 - 08/2006 - [http://aida.ineris.fr/bref/brefFrancais/Bref\\_WI\\_projetfr0806.doc](http://aida.ineris.fr/bref/brefFrancais/Bref_WI_projetfr0806.doc).
- INERIS - Acide Chlorhydrique - septembre 2003 - consultés le 29/05/08 - <http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=1892> & <http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=1893>.
- Biccocchi S. (1998) - *Les polluants et les techniques d'épuration des fumées, Cas des unités de traitement thermique des déchets, Etat de l'art* - TEC&DOC - ISBN : 2-7430-0268-9.
- La composition des ordures ménagères en France : données de référence - 23/06/2009 - Campagne 2007 - <http://www.ademe.fr/rubrique> communiqué de presse.
- <http://www.airliquide.be/fr/industrie/petrole-derives/gazeification.html>
- <http://www.gasification.org/>
- Encyclopédie des Gaz - L'air Liquide/Elsevier - 1976 - P933-940.
- Corinne l'Hospitalier et Stéphane Biccocchi (2002) - *Les techniques de dépoussiérage des fumées industrielles*, Etats de l'art - Tec. & Doc. - ISBN : 2-7430-0485-1.
- [http://wwwens.uqac.ca/chimie/thermochimie/chap\\_htm/CHAP\\_4.html](http://wwwens.uqac.ca/chimie/thermochimie/chap_htm/CHAP_4.html)
- INRS (2006) - Fiche Toxicologique N° 16 - 2007 - [http://www.reptox.csst.qc.ca/produit.asp?no\\_produit=273](http://www.reptox.csst.qc.ca/produit.asp?no_produit=273)
- Handbook of chemistry and Physics - 69th Weast - CRS Press - ISBN 0-8493-046965.
- La composition des ordures ménagères en France: données de référence - 23/06/2009 - Campagne 2007 - <http://www.ademe.fr/rubrique> Communiqué de presse.

- « comité de la prévention et de la précaution - Les incinérateurs d'ordures ménagères : Quels risques ? Quelles politiques ? » - <http://www.ecologie.gouv.fr/IMG/pdf/incinerateurstexte.pdf>
- Estimation des émissions atmosphériques de métaux lourds en France pour le chrome, le nickel, le plomb et le zinc. Monographie de CITEPA N° 61.
- Ministère du Développement durable, Environnement et parcs Québec - Les composés organiques volatils - <http://www.menv.gouv.qc.ca/air/cov/index.htm>
- ADEME (2003) – Fiche polluant : Composés Organiques Volatils (COV) - <http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/mprime.asp?ID=46>.
- Le Cloirec P. (10/2004) - Les techniques de l'ingénieur - COV (composés organiques volatils) - G1835.
- Observatoire régional de santé d'Ile-de-France (décembre 2007) - Les composés organiques volatils (COV) Etat des lieux - [http://www.ors-idf.org/etudes/pdf/rapport\\_cov\\_final.pdf](http://www.ors-idf.org/etudes/pdf/rapport_cov_final.pdf).
- INRA - These de Madame Arodi Bernal - Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques [http://rsde.ineris.fr/fiches/fiche\\_hydrocarbures\\_polycycliques\\_hap\\_2005\\_VF.pdf](http://rsde.ineris.fr/fiches/fiche_hydrocarbures_polycycliques_hap_2005_VF.pdf).
- Bessagnet *et al.* – Etude RE.CO.R.D. N°06-0666/1A – Évaluation sanitaire des particules, Etat de l'art – Projet de rapport Final – Février 2008 – INERIS.
- INRA – THESE de Madame Arodi BERNAL – Elimination des hydrocarbures aromatiques polycycliques présents dans les boues d'épuration par couplage ozonation – Digestion anaérobie.
- INERIS – S. SOLEILLE, J.-M. BRIGNON – hydrocarbures aromatiques polycycliques [http://rsde.ineris.fr/fiches/fiche\\_hydrocarbures\\_aromatiques\\_polycycliques\\_hap\\_2005\\_VF.pdf](http://rsde.ineris.fr/fiches/fiche_hydrocarbures_aromatiques_polycycliques_hap_2005_VF.pdf).
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH) – <http://www.cdc.gov/NIOSH/>.
- US Environmental protection agency – Draft Technical support document for the expansion of the comparable fuels exclusion – may 2007.
- National Pollutant Inventory – Australia – Polycyclic aromatic hydrocarbons – <http://www.npi.gov.au/database/substance-info/profiles/74.html>.
- Dias V. et Vandooren J. – Les techniques de l'ingénieur – *Chimie de la combustion – Flammes à base d'hydrocarbures* – Dossier AF6210 – Chapitre 2.2.
- INFO SANTE déchets n°43 – Juillet 2004 – « Emissions des HAP par l'incinération de trois déchets plastiques ».
- INRS (2006) – Fiche toxicologique pour le brome FT n°27 – 2006 – [http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%2027/\\$File/ft27.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/IntranetObject-accesParReference/FT%2027/$File/ft27.pdf).
- MESSER (màj 24/02/2006) – Fiche de donnée sécurité – MESSER068-HBR – consultée le 06/06/08 – [www.messer.ch/produkte\\_loesungen/gasedaten/sdb\\_lisam/bromwasserstoff\\_068\\_hbr\\_f.pdf](http://www.messer.ch/produkte_loesungen/gasedaten/sdb_lisam/bromwasserstoff_068_hbr_f.pdf) – Niosh Pocket Guide – HBR – <http://cdc.gov/niosh/npg/npgd0331.html>.
- Fiche toxicologique de l'INRS pour l'iode – FT n°207 – édition 2006 – [http://inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/fr%20207/\\$file/ft207.pdf](http://inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/intranetobject-accesparreference/fr%20207/$file/ft207.pdf).
- Air – liquide, Fiche signalétique du HI – [http://data.ca.airliquide.com/data\\_msds.fr/doc/Hydrogen\\_Iodide\\_Air\\_Liquide\\_Canada\\_French%20\(CA\).pdf](http://data.ca.airliquide.com/data_msds.fr/doc/Hydrogen_Iodide_Air_Liquide_Canada_French%20(CA).pdf)
- Concise encyclopédia of Chemical Technology – KIRK – OTHMER – Wiley Interscience Publication – p.186.
- Fiche internationale de sécurité chimique – 19/10/1999 – <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsnfrn/nfrn1326.html>.
- EFE – Conférence sur l'incinération et le traitement des fumées – 3 et 4 février 2004 – « Comment assurer un contrôle en continu des rejets gazeux à l'incinération » - Gérard Philippe ABB Analytical
- CNRS – Instrumentation laser et interférométrie pour la spectroscopie – mai-juin 2007 – <http://www.laser-fts.org/fourier.html>.
- Environnement SA – MIR FT – Analyseur multigaz par transformée de Fourier – MARS 2006 – Chapitre 2 : Fonctionnement.

- L'eau, l'industrie, les nuisances – N°314 – P85-88 Un système de surveillance continue en temps réel des émissions multicomposants d'incinération et coïncinération.
- Environnement SA – MIR 9000 – Analyseur multigaz à corrélation par filtre gazeux – Février 2008 – Chapitre 2 : Fonctionnement.
- SIEMENS – Appareils d'analyse de Processus – Catalogue PA01.2008 – SIEMENS AG 2007.
- SICK-MAHIAK – GM700 Laser gas analyser – [http://www.sick-maihak.fr/sickmaihaik\\_fr/products\\_categories/gasanalysis/gm700/fr.toolboxpar.0002.file.tmp/PI\\_GM700\\_en\\_8010772.pdf](http://www.sick-maihak.fr/sickmaihaik_fr/products_categories/gasanalysis/gm700/fr.toolboxpar.0002.file.tmp/PI_GM700_en_8010772.pdf). Documentation MCS 100 FT – MCS 100 UV.
- Documentation land – [http://www.landinst.com/combustiondownloadspdfga2\\_gas\\_analyser.pdf](http://www.landinst.com/combustiondownloadspdfga2_gas_analyser.pdf) - consultée le 23/01/09.
- Environnement SA : analyseur FID type Graphite 25M, documentation commerciale.  
Sick mahiak : Euro FID, documentation technique [http://www.sick-maihak.fr/sickmahiak\\_fr/products/categories/gasanalysis/eurofid2/fr.toolboxpar.0002.file.tmp/PI\\_EuroFID\\_fr\\_D11-03\\_8010577.pdf](http://www.sick-maihak.fr/sickmahiak_fr/products/categories/gasanalysis/eurofid2/fr.toolboxpar.0002.file.tmp/PI_EuroFID_fr_D11-03_8010577.pdf).
- Guide d'achat – Les détecteurs à ionisation de flamme pour la mesure des COV – novembre 2001 – [www.mesure.com/archives/074\\_077\\_GDA.pdf](http://www.mesure.com/archives/074_077_GDA.pdf).
- Toupance G. *et al.* – Les Techniques de l'ingénieur – *Pollution atmosphérique gazeuse – Mesure des gaz* – Dossier P4031.
- Documentation DURAG – [http://www.durag.de/fr/media/pdf/bro\\_products\\_em\\_fr.pdf](http://www.durag.de/fr/media/pdf/bro_products_em_fr.pdf) - consultée le 25/06/008.
- Informations sur Tar Protocol – [www.tarweb.net](http://www.tarweb.net)

### 3. DISPOSITIFS D'ABATTAGE DES GAZ DE SYNTHÈSE - CHAPITRE 3

#### 3.1. INTRODUCTION

Dans le domaine de la gazéification des déchets et de la biomasse nous avons pu voir dans le premier chapitre qu'il existe deux voies de valorisation principales ce qui se traduit par un traitement différent selon les voies de valorisation :

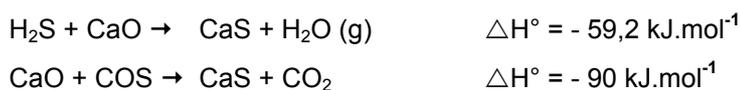
- Soit **les fumées sont traitées après valorisation** du gaz de synthèse (sortie chaudière). Il est possible de se référer dans ce cas à l'ouvrage déjà réalisé par RECORD « *Les polluants et les techniques d'épuration des fumées* ».
- Soit **on traite le gaz de synthèse avant valorisation** (en sortie du gazéifieur) pour une valorisation en moteur, turbine, ...

L'abattage des polluants, et en particulier les goudrons, peut-être réalisé in-situ, par exemple dans des gazéifieurs à lits fluidisés. Il est, plus généralement, réalisé en aval du gazéifieur.

#### 3.2. ABATTAGE IN-SITU

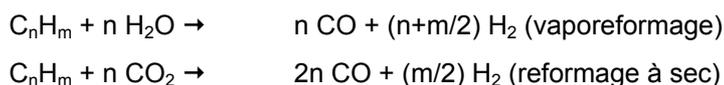
L'abattage in-situ des polluants formés en milieu réducteur, peut-être obtenu en mélangeant à la charge, ou au lit de gazéification, des charges jouant le rôle d'absorbeur ou de catalyseur.

Dans le cas du H<sub>2</sub>S, en présence de COS, ceux-ci peuvent être convertis in-situ, par l'ajout d'oxyde de calcium CaO, provenant de la décarbonation préalable de calcaire. L'ajout d'oxyde de calcium dans la charge, ou dans le réacteur de gazéification, conduit aux réactions d'abattages suivantes :

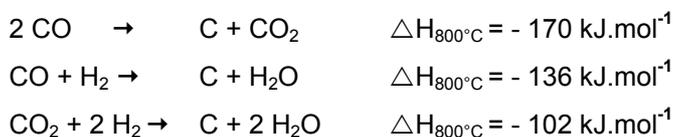


Le sulfure de calcium est ensuite évacué avec les cendres.

Dans le cas des goudrons, ceux-ci peuvent être reformés in-situ, par l'action de catalyseurs, dits primaires. Les goudrons sont convertis catalytiquement par la vapeur d'eau ou le CO<sub>2</sub>, présents dans l'atmosphère du gazéifieur, pour produire CO et H<sub>2</sub>, au contact de la surface du catalyseur :



La formation du dépôt de carbone est un obstacle majeur lors du reformage et peut désactiver les catalyseurs. Parmi les réactions induisant la formation de ce dépôt, la réaction de Boudouard, et les réactions d'hydrogénation de CO et CO<sub>2</sub>, avec formation d'eau :



Toutefois la formation de carbone peut être limitée par un excès d'eau favorisant les réactions inverses :



Parmi les catalyseurs utilisés en abattage (*in-situ*) pour la gazéification de la biomasse ou des déchets, on peut faire une distinction entre deux types de catalyseurs différents : les oxydes non métalliques et les oxydes métalliques supportés, ces derniers étant essentiellement actifs pour le reformage des goudrons (3.1).

### 3.2.1. LES OXYDES NON MÉTALLIQUES UTILISÉS IN-SITU

#### La dolomite

L'utilisation de la dolomite comme catalyseur dans la gazéification de la biomasse a suscité beaucoup de travaux, étant un catalyseur jetable, bon marché, qui peut de manière significative réduire la teneur en goudron du gaz produit dans le gazéifieur (3.2). Elle peut être employée comme catalyseur primaire, mélangé à la biomasse ou, généralement dans le réacteur (lit de garde, lit fluidisé).

La dolomite est une espèce minérale formée de carbonate de calcium et de magnésium, de formule chimique  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  avec des traces de Fe ; Mn ; Co ; Pb ; Zn.

Les dolomites ont une activité supérieure lorsqu'elles ont été calcinées préalablement car cette calcination permet la réduction des carbonates et l'élimination du  $\text{CO}_2$ . Certains auteurs démontrent une activité dix fois plus grande des dolomites calcinées par rapport aux dolomites brutes.

Sa calcination conduit à la décomposition du carbonate et permet l'obtention de l'oxyde mixte MgO-CaO par élimination de  $\text{CO}_2$ . L'efficacité des dolomites est due la formation de cet oxyde, utilisé à haute température (800 - 900°C).

On observe également une activité plus élevée quand l'oxyde de fer est présent dans des quantités significatives. Une des difficultés rencontrées avec l'ajout de dolomite en lit fluidisé, est sa relative friabilité, entraînant la formation de fines d'attrition, et donc l'apparition d'envols minéraux dans le gaz de synthèse.

#### L'olivine

L'olivine peut-être représentée par la formule  $(\text{Mg}, \text{Fe})_2\text{SiO}_4$ . C'est un minéral naturel abondant.

L'activité catalytique est due à la magnésite (MgO) et à l'oxyde fer III ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), qui est présent à hauteur de 7% massique dans l'olivine contre environ 0,6 % dans la dolomite.

Ce catalyseur est moins sujet à l'attrition que la dolomite ; sa dureté mécanique est comparable à celle du sable, même à haute température. Ainsi il est adapté à une utilisation en lit fluidisé. L'olivine est considérée comme étant le matériau le plus prometteur pour le craquage des goudrons en lit fluidisé (3.3).

On présente ci-dessous les performances comparées, en abattage *in situ*, de l'olivine et de la dolomite, en lit fluidisé (S. Rapagna et al., *Biomass and Bioenergy*, 19, 2000, p187) :

Fluidised bed material		Sand	Dolomite Ca (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Olivine (Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>
Dry gas yield (Nm <sup>3</sup> / kg of daf biomass)		1.1	1.9	1.7
Gas composition (vol%)	H <sub>2</sub>	43.6	55.5	52.2
	CO	33.2	24.0	23.0
	CO <sub>2</sub>	11.7	14.1	16.9
	CH <sub>4</sub>	11.5	6.4	7.9
Water conversion (%)		6	39	27
Average tar content (g / Nm <sup>3</sup> of dry gas)		43	0.6	2.4

*Performances comparées de l'olivine et de la dolomite en abattage in-situ des goudrons en gazéification en lit fluidisé*

### 3.2.2. LES CATALYSEURS À BASE DE NICKEL

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché grâce à leurs applications dans l'industrie pétrochimique, au niveau du reformage du méthane et du naphta.

De nombreuses expériences ont montré que ces catalyseurs sont très efficaces pour la conversion des hydrocarbures et la qualité du gaz de synthèse. Ils agissent mieux en tant que catalyseurs secondaires situés dans un réacteur en aval, qui peut être configuré dans des conditions différentes de celles du gazéifieur. Les travaux ont montré que ces catalyseurs ont une plus grande activité et une longue vie s'ils fonctionnent à 780°C dans un réacteur à lit fluidisé. Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène.

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

- l'empoisonnement par H<sub>2</sub>S, par les sulfures, les chlorures métalliques, les oxydes alcalins,
- la formation de coke à la surface. Ce coke peut être éliminé par régénération du catalyseur à température élevée en présence d'oxygène.
- des effets d'agglomération (3.4)

Ces deux derniers effets sont d'autant plus importants que la quantité de goudrons dans les gaz est élevée. La perte de nickel pose de problèmes économiques mais aussi environnementaux liés à sa toxicité.

### 3.2.3. LES CATALYSEURS MIXTES NI-OLIVINE

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

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

De plus, on peut noter que la présence de fer dans l'olivine favorise la stabilisation du nickel, dans des conditions réductrice. Cependant, lors de la formulation du catalyseur, les interactions entre le nickel et l'olivine doivent être assez cohésives pour empêcher l'agglomération du nickel et son usure en tant que phase active.

C'est une olivine (contenant 3,7 % de NiO) qui est utilisée dans le procédé FICFB de Güssing (*Pfeifer C, Rauch R, Hofbauer H. Ind. Eng. Chem. Res. 2004, 43: 1634-1640*<sub>[p3]</sub>) : la concentration en goudrons en sortie de réacteur (lit entraîné) est de 1,2 g Nm<sup>-3</sup> pour une température de gazéification de 850°C et un ratio vapeur d'eau / biomasse de 0,6.

### 3.2.4. CONCLUSION

Pour une valorisation du syngas, l'abattage in-situ ne permet pas d'atteindre les caractéristiques voulues. Il est par conséquent actuellement intéressant de présenter les technologies d'abattage *ex-situ*.

## 3.3. ABATTAGE EX-SITU

### 3.3.1. TRAITEMENT PAR FILTRATION ET GRAVITATION

#### Abattage des poussières en post-traitement :

La première étape de nettoyage des gaz issus des réacteurs de gazéification consiste à séparer les particules solides du gaz chaud. Un traitement du gaz à l'aide de cyclones ou de filtres électrostatiques est souvent mis en œuvre. La filtration des particules (aérosols ou suie entre 0,5 µm et 100 µm) sur filtres poreux métalliques ou céramiques (en silice ou en alumine) peut être réalisée par filtration à chaud (HGC, Hot Gas Cleaning) par passage du gaz sur un ensemble de bougies céramique, couplé à un lit fixe d'adsorbants minéraux, en particulier pour les composés soufrés et chlorés.

Ce traitement peut être réalisé à chaud, ou après refroidissement du gaz de synthèse.

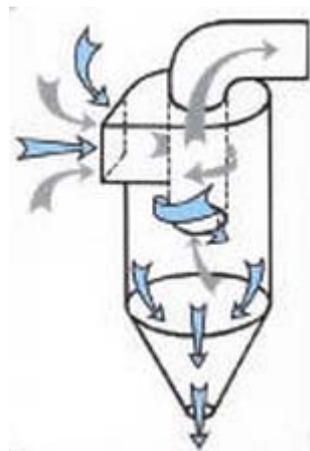
#### Cyclones :

Les cyclones font partie des séparateurs mécaniques qui permettent le dépeussierage du gaz pollué à partir d'un mouvement rotatif. Le principe est simple les particules se dirigent vers les parois du cyclone sous l'influence de la force centrifuge. A cet endroit elles s'agglomèrent et sont transportées sous l'action de la pesanteur dans la trémie du cyclone. Le gaz épuré, lui, remonte au centre du tourbillon par la cheminée centrale du cyclone.

La formule ci-dessous permet de décrire l'accélération centrifuge à partir de  $v$  la vitesse du gaz et  $R$  le rayon de la conduite :

$$a = v^2 / R$$

Schéma de principe d'un cyclone



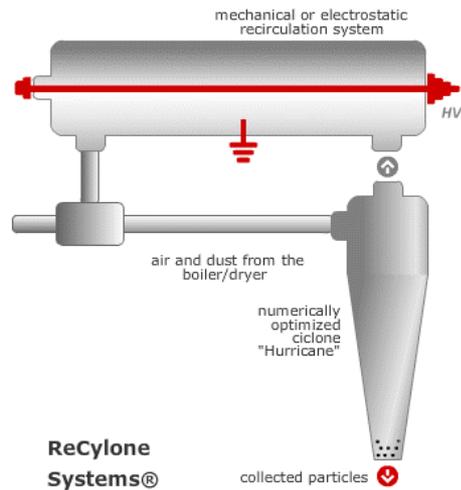
Dépoussiéreur multicyclones  
avec séparateur électrostatiques  
(source : Advanced Cyclone Systems)  
- ReCyclone EH (45 000 – 120 000 m<sup>3</sup>/h) -



Ainsi, la diminution du rayon des cyclones permet d'augmenter l'accélération centrifuge, et donc la séparation des particules de l'effluent gazeux à traiter. Par conséquent l'utilisation de nombreux cyclones de quelques dizaines de centimètre de diamètres en batterie, appelés multicyclones, permet d'augmenter l'efficacité du système.

Le cyclone électrostatique est une évolution du cyclone conventionnel en y ajoutant une électrode alimentée électriquement. Les particules chargées électriquement sont attirées par les parois ce qui améliore l'efficacité du cyclone.

Advanced Cyclone Systems (entreprise portugaise) a développé un système de recirculation des particules, appelé Electrostatic ReCyclones (EH). Une haute tension à courant continu est appliquée dans le concentrateur permettant la recirculation de très fines particules de taille nanométrique, plus résistant à des forces centrifuges. Alors, après avoir été séparés dans la recirculation et concentrée dans le débit de recirculation les fines particules chargées électriquement sont attirées par les parois du cyclone, ce qui permet leurs capture. Cette technologie a aussi l'avantage de pouvoir fonctionner sans limite de température de gaz.



### Filtres à manche :

Les filtres à manche peuvent être utilisés en aval d'un cyclone (dépoussiérage grossier par gravitation) pour un dépoussiérage par filtration plus fin.

Le filtre à manches est constitué d'un caisson fermé à sa base par une trémie, dans lequel sont suspendues des manches filtrantes en feutre ou en tissu ouvertes à une extrémité.

Les gaz chargés de poussières pénètrent dans la partie basse du caisson et rencontrent un déflecteur qui permet dans un premier temps de séparer les grosses particules de poussières. Ils traversent ensuite les manches de l'extérieur vers l'intérieur.

Les poussières sont retenues sur la surface extérieure des manches sous formes de couche, appelée gâteau de filtration.

Les gaz épurés remontent à l'intérieur des manches et sont évacués dans la partie supérieure du filtre.

En se déposant par couches sur les manches, les poussières forment un filtre supplémentaire, augmentant la filtration.

La collecte des poussières se fait périodiquement par secouage (technique plus adapté pour le traitement d'un gaz de synthèse en comparaison avec la technique de décolmatage pneumatique). Cette action provoque le décollerment du gâteau de poussières. Celles-ci chutent dans une plusieurs trémies constituant la partie basse du caisson et sont évacuées.

### **Abattage des alcalins en post-traitement**

Les composés alcalins (Na, K) contenus dans le gaz de synthèse sont sous forme vapeur pour des températures supérieures à 800°C. Lors du refroidissement du gaz, ceux-ci se condensent sous formes d'aérosols très fins (< 5 µm), difficiles à piéger.

Leur piégeage peut-être réalisé à chaud, par des filtres céramiques, ou des lits de filtration contenant des adsorbants solides (charbon actif, bauxite activée).

L'ajout de cyclones, en amont du filtre à chaud, permet de réduire la charge déposée sur le média de filtration.

### 3.3.2. TRAITEMENT DES GOUDRONS

#### Lavage à l'eau

Des laveurs peuvent être utilisés pour abattre ex-situ des goudrons contenus dans le gaz, en sortie de gazéifieur (laveur de type Venturi par exemple).

Des efficacités de séparation de goudron allant de 51% à 91% ont été signalées dans un épurateur venturi utilisé pour purifier le gaz produit à partir d'un gazogène paille de riz à contre-courant. Bridgwater (3.5) a fait valoir que la concentration des goudrons dans les gaz est inférieure à 20-40 mg/Nm<sup>3</sup>, après un laveur venturi à haute efficacité.

D'autres dispositifs d'épuration par voie humide, sont également largement utilisés et éprouvés pour l'abattage des particules et des goudrons, ainsi que d'autres contaminants. Il a été signalé que des niveaux de goudrons, jusqu'à 20-40 mg/Nm<sup>3</sup>, et des niveaux de particules voisins de : 10 - 20 mg/Nm<sup>3</sup> peuvent être réalisés avec un laveur à l'eau (3.6).

De l'ordre de 60% des goudrons peuvent être nettoyés des gaz bruts en voie humide. Néanmoins, ces systèmes sont assez chers. En outre, les méthodes de ces procédés refroidissent le gaz, tandis que l'énergie contenue dans les goudrons est perdue. Enfin, ces systèmes génèrent beaucoup d'effluents aqueux avant rejet à l'environnement.



Traitement du syngas à l'eau – Malagrotta (Italie)

L'efficacité de ce traitement dépend beaucoup de la température, surtout pour les composés à faibles points d'ébullition (benzène, toluène, ...)

#### Le traitement thermique (craquage)

Les gaz, en sortie de gazéifieur, peuvent être portés à haute température, dans une chambre secondaire, entraînant la décomposition des goudrons par craquage thermique des hydrocarbures lourds.

La dépendance de la vitesse de craquage avec la température peut s'exprimer à l'aide de la constante cinétique  $k$ , de la réaction, qui peut s'exprimer par la relation d'Arrhenius, soit :

$$k = A e^{-\frac{E}{RT}}, \text{ avec :}$$

E : énergie d'activation (J / mol) ;

T : température absolue (K) ;

R : constante molaire des gaz parfaits (= 8,314 J / mol.K) ;

A : pré-facteur exponentiel (s<sup>-1</sup>).

Les coefficients cinétiques du craquage thermique interne des goudrons ont été déterminés par Morf P. (*Ph.D. thesis. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich; 2002*). Ils valent :

$$A = 4 \times 10^4 \text{ s}^{-1}, E = 76,6 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Avec ces coefficients cinétiques, on voit que si la température de l'atmosphère est portée à 800°C, les taux de destruction des goudrons sont respectivement de 89% à 0,3 s et 98% à 0,5 s.

Pour atteindre une efficacité de craquage thermique des hydrocarbures lourds assez élevée, Brandt a montré que le temps de séjour, devaient être, au minimum, respectivement de : 1250°C et 0,5 s (3.7), afin d'atteindre des concentrations en goudrons compatibles avec une alimentation du gaz en moteur thermique.

Ce réchauffage du gaz peut être obtenu à l'aide d'un contacteur à chauffage indirect, ou par mélange du gaz dans une chambre secondaire, dans laquelle on dispose une torche à plasma, venant chauffer le gaz de synthèse, sans modification primaire (procédé Hera-Plasco, procédé Europlasma).

Le craquage des goudrons conduit à la formation d'éléments légers (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, ...), permettant non seulement d'épurer le gaz, mais également de l'enrichir, les composés hydrocarbonés lourds étant décomposés eux-mêmes en gaz contribuant à l'accroissement secondaire du PCI du gaz.

### Le traitement catalytique

Le craquage catalytique des goudrons peut-être effectué par passage du gaz dans des lits fixes, contenant des catalyseurs. Ce craquage est réalisé à une température voisine de 800°C.

Les catalyseurs utilisés sont :

- non métalliques : dolomie (CaMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), olivine, zéolite, calcite (VTT, Finlande)
- métalliques : à base de Ni, Fe, ... (RFTC : Reverse-flow Tar Converter, BTG, Pays Bas).

- Les Dolomites

Les dolomites sont très intéressantes car peu coûteuses. Elles possèdent une bonne activité pour le traitement des goudrons. Les dolomites peuvent être utilisées comme catalyseur primaire ou dans un réacteur secondaire. C'est pour cette raison qu'ils sont aussi présentés dans le paragraphe 3.2.1.

La formule chimique des dolomites est la suivante : MgCO<sub>3</sub>CaCO<sub>3</sub>. Leur composition change avec leur origine géographique mais elles contiennent en général 30 % en masse de CaO, 21 % en masse de MgO et 45 % de CO<sub>2</sub>. Elles contiennent également des traces de minéraux tels que SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'aire spécifique change également avec l'origine.

Les dolomites ont une activité supérieure lorsqu'elles ont été calcinées préalablement car cette calcination permet la réduction des carbonates et l'élimination du CO<sub>2</sub>. Certains auteurs démontrent une activité dix fois plus grande des dolomites calcinées par rapport aux dolomites brutes.

Delgado et al. (3.14) ont étudié l'activité des dolomites par rapport aux oxydes de magnésium et de calcium. L'ordre de l'activité est le suivant : dolomites > oxyde de magnésium > oxyde de calcium.

L'inconvénient de l'utilisation des dolomites est la faible résistance à l'attrition ce qui a pour conséquence l'attrition des particules dans le lit, en particulier lors de l'utilisation d'un lit fluidisé, ce qui produit des fines indésirables.

Par ailleurs, la teneur en méthane reste inchangée et les aromatiques tels que le benzène et le naphtalène ne sont pas complètement reformés. Ainsi, les dolomites sont également utilisées pour la destruction des HAP lourds avant un réacteur de catalyseurs à base de nickel en particulier.

- L'olivine

L'olivine est une alternative aux dolomites car sa résistance à l'attrition est semblable à celle du sable. Cependant, son activité est inférieure à celle des dolomites. Sa formule générale est ((Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) avec une valeur de x proches de 0,1 pour la plupart des olivines.

- Les catalyseurs à base de Nickel

De nombreux catalyseurs à base de nickel sont accessibles dans le commerce car ils sont reconnus pour leur activité vis-à-vis du reformage du méthane et des naphtas. De tels catalyseurs sont actifs non seulement pour la destruction des goudrons mais également pour la conversion du méthane, pour la modification du rapport H<sub>2</sub>/CO par catalyse de la réaction de gaz à l'eau ainsi que pour la destruction des produits azotés tels que l'ammoniac. La limitation de l'utilisation des catalyseurs à base de Nickel est la désactivation assez rapide par dépôt de coke sur le catalyseur. Par conséquent, ces catalyseurs sont utilisés en tant que catalyseurs secondaires. Dans certains cas le nickel est utilisé après un lit de dolomites pour diminuer au maximum la teneur en goudrons et ainsi éviter la désactivation trop rapide.

Le tableau ci-dessous résume les avantages et inconvénients de chaque type de catalyseurs.

Catalyseur	Avantages	Inconvénients
<b>Roches calcinées :</b> - Calcaire - Magnésite - Dolomites	- Bon marché et abondant - Atteint de haute conversion des goudrons - ~95 % conversion avec les dolomites - Souvent utilisé comme lit de garde pour les catalyseurs onéreux - Les plus courants pour l'élimination des goudrons	- Matériaux fragiles et rapidement érodés par les lits fluidisés
<b>Olivine</b>	- Bon marché - Haute résistance à l'attrition	- Activité catalytique plus faible que les dolomites
<b>Minéraux des argiles :</b> - kaolins - montmorillonite	- Bon marché et abondant - Peu de problème de disponibilité	- Activité catalytique plus faible que les dolomites - Beaucoup de minéraux d'argile ne supportent pas les hautes températures (800-850°C) utiles à l'élimination des goudrons (perte de la structure des pores)
<b>Minerais de fer :</b> - oxyde ferrique - oxyde ferreux - carbonate de fer	- Bon marché et abondant	- Rapidement désactivés en l'absence d'hydrogène - Activité catalytique plus faible que les dolomites
<b>Résidu carboné</b>	- Bon marché - Production naturelle dans le gazéifieur - Conversion des goudrons élevée, comparable aux dolomites	- Consommation à cause des réactions de gazéification
<b>Catalyseurs de FCC : zéolites</b>	- Relativement peu coûteux mais moins bon marché que les précédents - Davantage de connaissance à son sujet à partir des expériences sur des unités de FCC	- Désactivation rapide par le coke - Activité catalytique plus faible que la dolomite
<b>Catalyseurs à base de métaux alcalins</b>	- Production naturelle dans le gazéifieur - Réduit les problèmes de manipulation des cendres	- Agglomération de particules à haute température - Activité catalytique plus faible que les dolomites
<b>Alumine activée</b>	- Conversion des goudrons élevée, comparable aux dolomites	- Désactivation rapide par le coke
<b>Catalyseurs à base de métaux de transition : Ni</b>	- Permet d'atteindre l'élimination complète des goudrons à 900°C - Augmente la part d'hydrogène - Catalyseurs à base de Ni sont 8 à 10 fois plus actifs que les dolomites	- Rapide désactivation à cause des sulfures et des hautes teneurs en goudrons - Relativement cher

Tableau extrait de la thèse de F. NOZAHIC 2008

### Lavage aux hydrocarbures

Le procédé OLGA développé en Hollande par ECN (Energy research Centre of the Netherlands), et utilisés en France par Eneria (Moissanes) utilise par exemple ce type de lavage des goudrons par des hydrocarbures.

Le procédé de Güssing (Autriche) utilise un méthylester de colza pour laver les gaz (3.7), qui montre d'excellentes propriétés d'absorption des goudrons (de quelques g/Nm<sup>3</sup> en sortie du gazéifieur, à 10-40 mg/Nm<sup>3</sup> en sortie du scrubber).

## Le procédé OLGA

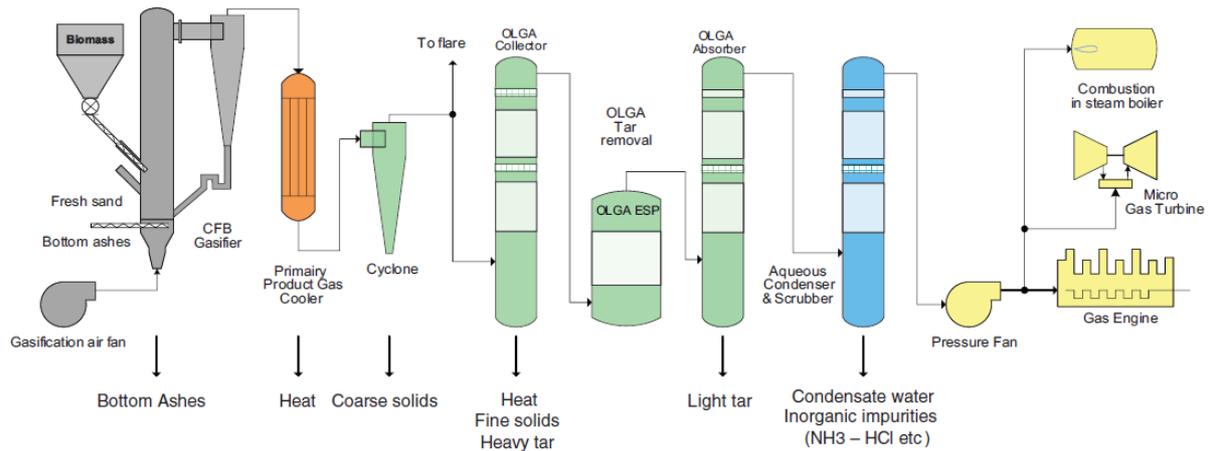


Schéma de fonctionnement du procédé OLGA

Source : ECN

Le procédé OLGA est représenté ci-dessus et montre les différentes étapes de traitement du syngas suivantes :

- Le gaz est en premier lieu refroidi au travers d'échangeur en sorti du gazéifieur. Pour éviter la condensation des goudrons la température est maintenue supérieure à 350°C.
- Les gaz passent ensuite dans un cyclone dans le but d'éliminer les particules solides (plus de 90% des solides sont éliminés).
- L'abattage des goudrons se fait ensuite par un lavage à l'huile.
- Enfin l'eau et l'ammoniac sont ensuite condensés



**1<sup>er</sup> étage:** Lavage des goudrons lourds avec du goudron liquide et recyclage dans le gazogène

**3<sup>ème</sup> étage:** Lavage des goudrons légers à l'huile

**4<sup>ème</sup> étage:** transfert des goudrons légers de l'huile dans de l'air chaud qui alimente le gazogène

Source : [www.agence-nationale-recherche.fr](http://www.agence-nationale-recherche.fr)

Le procédé, le retour d'expérience et les coûts du procédé sont présentés dans l'étude RECORD « Techniques de production d'électricité à partir de biogaz et de gaz de synthèse », p96-98.

## Traitement du soufre

Les procédés d'abattage de H<sub>2</sub>S, en voie sèche, sont de quatre types principaux. Les deux premiers consistent à traiter le H<sub>2</sub>S dans les gaz de synthèse, soit par :

- Lavage par des amines ou par solvants physiques (procédé humide)
- La capture oxydante par des oxydes de fer, de type Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (procédé sec)

Ces types de procédés sont désignés par procédés AGR (Acid Gas Removal).

Les deux autres types concernent :

- L'oxydation en soufre élémentaire (Procédé Claus)
- La destruction valorisante en soufre et en hydrogène par plasma

Ils permettent la valorisation du soufre, et sont désignés par procédés SRU (Sulphur Recovery Unit).

## Lavage par solvants chimiques

Le premier type de procédé, à savoir, par lavage sur amines, est utilisé pour récupérer le H<sub>2</sub>S, par absorption, dans le but de le concentrer avant traitement, lors d'une phase ultérieure de désorption.

Les solvants chimiques classiquement employés, par exemple, pour le traitement du gaz naturel ou en absorption de gaz acides, sont des solutions aqueuses d'alcanolamines. Le gaz à traiter réagit chimiquement avec l'absorbant liquide, par réaction exothermique, pour former des complexes.

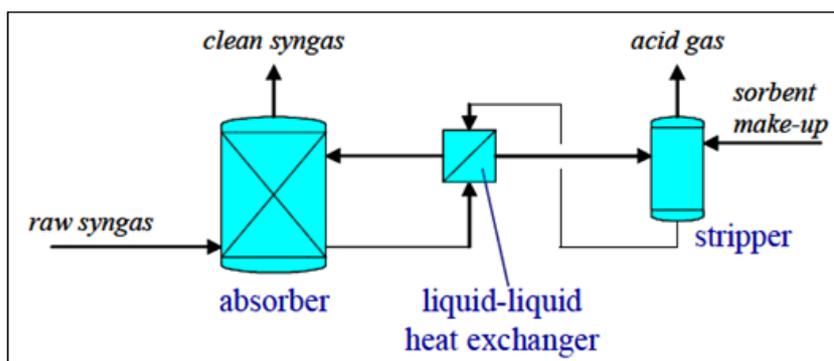
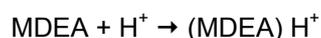


Schéma de principe d'une unité de traitement de H<sub>2</sub>S par absorption/stripage

L'absorption du H<sub>2</sub>S entraîne sa dissociation chimique :



La solution d'amines, par exemple le MDEA, capture les ions H<sup>+</sup>, générés par la dissociation, selon :



La solution saturée du fond de l'absorbeur est envoyée à une colonne de stripage, à environ 90°C. L'augmentation de la température permet de libérer des ions H<sup>+</sup>, qui réagissent avec les ions SH<sup>-</sup>, ce qui conduit à la formation d'H<sub>2</sub>S. Les vapeurs de sorbant et d'eau sont séparées, par le biais d'un condenseur, du flux de gaz riche en H<sub>2</sub>S, afin de réduire l'appoint de sorbant neuf. Enfin, les gaz acides sont envoyés à un système de traitement approprié.

On utilise, en général trois types d'amines, de basicité décroissante :

- les amines primaires, dont la monoéthanol-amine (MEA) et la diglycolamine (DGA),
- les amines secondaires, dont la diéthanolamine (DEA) et la di-isopropylamine (DIPA),
- les amines tertiaires, dont la triéthanolamine (TEA) et la méthyl-diéthanolamine (MDEA). L'unité IGCC de Nakoso (Japon), par exemple, utilise du MDEA.

## Lavage par solvants physiques

Ce type de solvant physique est, en général, constitué d'un mélange de diméthylethers de polyéthylène glycol, de formule  $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n \text{CH}_3$ , où  $n$  est compris entre 3 et 9. Ce produit est commercialisé sous le nom de Solexol. Les gaz acides y sont absorbés sous pression (Procédé PSA presure swing absorption).

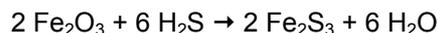
Le même processus peut-être réalisé avec du méthanol réfrigéré (Rectisol).

La capacité d'absorption à pression modérée des solvants physiques est moins élevée que celle des amines, mais meilleure à haute pression.

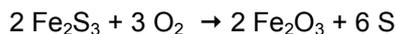
Le coût énergétique de la régénération des solvants physiques pas PSA est moins élevé que ceux nécessaires à la régénération des amines, par TSA (Temperature Swing Absorption).

## Capture du $\text{H}_2\text{S}$ sur supports solides imprégnés

Le deuxième type de procédé est une capture combinée à une oxydation, plutôt utilisé en purification, bien que toujours utilisé dans l'industrie du charbon. Il s'appuie sur les transformations successives, réalisées à des températures pouvant être proche de l'ambiance, dans des contacteurs à lit fixe ou tombant :

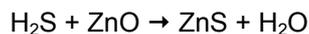


Suivie d'une régénération de l'oxyde de fer, par oxydation :



La première réaction est réalisée, en défaut ou absence d'oxygène, dans des contacteurs G/S, tandis que la deuxième opération est réalisée en enceinte séparée, ou bien, dans le contacteur lui-même, par régénération in-situ, par addition d'air ou d'oxygène. La récupération u soufre est réalisée à l'aide de solvant ( $\text{CS}_2$ ), le solvant étant ensuite distillé, le soufre étant récupéré en phase liquide.

La désulfuration à chaud du gaz, peut, elle, être réalisée par adsorption sur sorbants sélectifs régénérables, à base de zinc, par exemple :



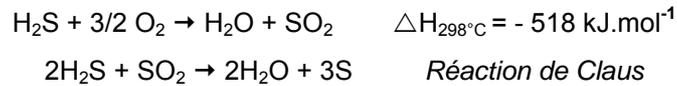
Avec un rendement de 98% (centrale IGCC de Tampa Electric, Floride, USA).

Signalons qu'une adsorption de  $\text{H}_2\text{S}$  sur des charbons actifs peut être réalisée. Dans ce cas, on utilise des charbons actifs imprégnés préalablement à l'iodure de potassium ou à l'oxyde de fer. Cela permet d'augmenter la capacité d'adsorption des charbons actifs d'un facteur 3 à 5.

Des charbons actifs, imprégnés en métaux (Zn, Cu) s'avèrent également très performants en désulfuration de gaz réducteurs à chaud (*M.P. Cal, B.W. Stricker, A.A. Lizzio, S.K. Gangwal, Carbon, 38, p 1767, 2000*)<sub>[p4]</sub>, avec une bonne capacité à la régénération.

## Procédé Claus

Le troisième type de procédé, ou procédé Claus, est un procédé d'oxydation/réduction des composés soufrés ( $H_2S$  et  $COS$ ), permettant la transformation, par exemple de  $H_2S$  en soufre élémentaire. Il s'appuie sur deux réactions en cascade : une oxydation de  $H_2S$  en  $SO_2$ , suivi d'une réduction de  $SO_2$  par  $H_2S$ , selon les réactions :



Ces réactions sont mises en œuvre au cours de deux étapes successives de traitement.

La première étape, dite thermique, a lieu dans un four à réaction où le tiers de l' $H_2S$  est oxydé en  $SO_2$ , selon la première réaction. Cette réaction, fortement exothermique, s'accompagne d'une élévation importante de la température, jusqu'à  $1000^\circ C$ , ce qui permet à la réaction de Claus de se développer simultanément. Cependant, à ces températures, le taux de conversion reste limité à un peu plus que 50%.

La deuxième étape, dite étape catalytique, se compose de deux ou trois étages catalytique, où la réaction de Claus se poursuit à plus basse température, entre  $230^\circ C$  et  $330^\circ C$ . Les taux de conversion peuvent alors atteindre 90 à 95%, mais les réactions sont plus lentes et doivent être catalysées par des alumines activées.

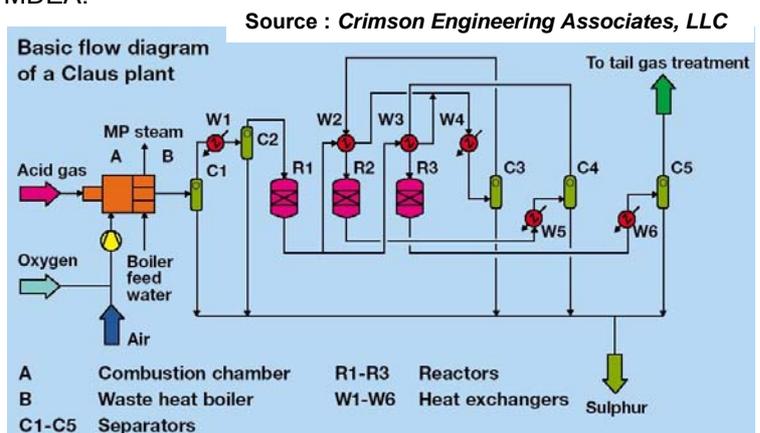
Le soufre est récupéré à l'état liquide, par condensation, après chaque étape de réaction, la formation de soufre solide survenant à la température de  $t_f = 119^\circ C$ . Pour sa manutention à l'état liquide, il doit être maintenu à une température voisine de  $140^\circ C$ , pour laquelle sa viscosité présente un minima.

Cette viscosité augmente brusquement, pour les températures supérieures à  $160^\circ C$ , en raison de la rupture des cycles de type  $S_2$ , provoquant la formation de chaînes d'atomes de soufre polymérisé. Le degré de polymérisation, et donc la viscosité, croissent jusqu'à  $200^\circ C$ , pour re-décroître ensuite lentement.

Les procédés de traitement des gaz acides, essentiellement par procédé Claus, permettent d'abattre 95-99% de  $H_2S$  et  $COS$ , en fournissant du soufre élémentaire et/ou de l'acide sulfurique, commercialisables. En effet, la valorisation du soufre produit est couramment réalisée par l'industrie chimique pour produire de l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ . Celui-ci est produit à partir d'une conversion  $S \rightarrow SO_2 \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4$ , par un procédé, dit de double catalyse, imposant des taux de conversion supérieurs à 99,5%.

L'acide sulfurique est le premier des produits de synthèse fourni par l'industrie chimique, en termes de production annuelle dans le monde (150 Mt/an) dont 60% est utilisé à l'élaboration des engrais et 34% à des utilisations non agricoles.

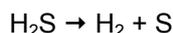
Les gaz de queue, après traitement Claus contiennent du  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $COS$ ,  $CS_2$  et du S solide, résiduels. Les procédés de traitement de ces gaz de queue, sont désignés par procédés TGT (Tail Gas Treatment). Ce gaz de queue peut être converti en  $SO_2$  dans la turbine à combustion en aval, traitable par des procédés conventionnels. Ou bien, on dispose en aval, une unité d'hydrogénation des composés soufrés, alors transformés en  $H_2S$ , qui est retourné à l'unité de capture du  $H_2S$ , par exemple en solution d'absorption liquide de MDEA.



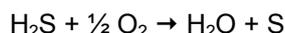
## Destruction du H<sub>2</sub>S par plasma thermique

Le quatrième type de procédé possible, consistant en la destruction de H<sub>2</sub>S par plasma permet d'envisager, non seulement la fourniture de soufre élémentaire, mais aussi une production d'hydrogène sur site (3.8). Cette possibilité, en développement, s'avère intéressante pour des grandes centrales IGCC, produisant des quantités significatives de H<sub>2</sub>S.

L'intérêt de cette voie repose sur le fait que la décomposition endothermique du H<sub>2</sub>S nécessite une énergie de 20,1 KJ/mol pour détruire H<sub>2</sub>S et produire simultanément de l'hydrogène, selon la réaction de décomposition :



Or, pour une mole de H<sub>2</sub>S détruite, on peut produire une mole d'hydrogène. La combustion de cette mole libérerait 285,8 KJ/mol, conduisant à un bilan énergétique net de la différence, soit 265,7 KJ/mol. Dans la combustion partielle de H<sub>2</sub>S, comme celle du procédé Claus:



Cette réaction est globalement exothermique, la chaleur récupérée, est utilisée sur le site, déjà riche en énergies calorifiques diverses. Par contre, l'hydrogène est perdu, puisque transformé en eau. Or, l'hydrogène produit par décomposition thermique, peut-être utilisé sur place, pour l'hydrogénation ou la désulfuration de bruts pétroliers, par exemple. Cet hydrogène nécessaire est actuellement fourni par vapo-reformage d'hydrocarbures.

La décomposition de H<sub>2</sub>S par décharge électrique couronne ou par torche à plasma. Dans le cas d'une torche, citons les travaux de l'équipe russe de Gratchev, en 1990. Celle-ci a développé une torche soufflée à l'azote, d'une puissance de 10 KW, alimentant un réacteur externe dans lequel de l'H<sub>2</sub>S était introduit tangentiellement. Les produits de réaction sont « quenchés » à l'eau en sortie. Le soufre était condensé dans un échangeur de chaleur.

Pour un débit d'azote de 1,4 m<sup>3</sup>/h, les auteurs ont traité quelques 4,2 m<sup>3</sup>/h de H<sub>2</sub>S, introduit par quatre orifices d'injection dans la chambre réactionnelle. Les résultats indiquent un taux de dissociation du H<sub>2</sub>S de 85%, pour une consommation spécifique d'énergie électrique de 2,1 KWh/Nm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>S, entraînant un coût énergétique pour la production d'hydrogène de 2,4 KWh/Nm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub> produit (PCI<sub>H<sub>2</sub></sub> 3 KWh/Nm<sup>3</sup>).

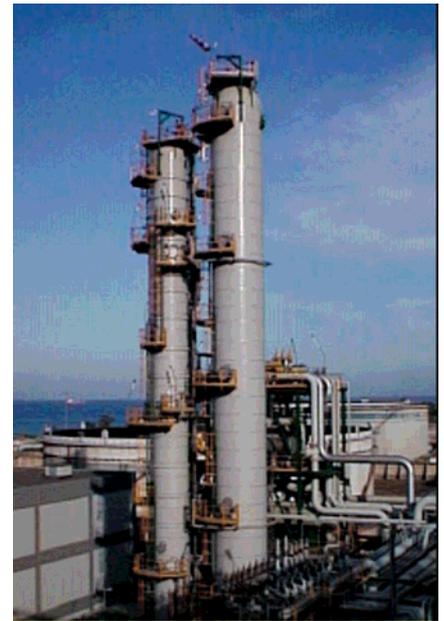
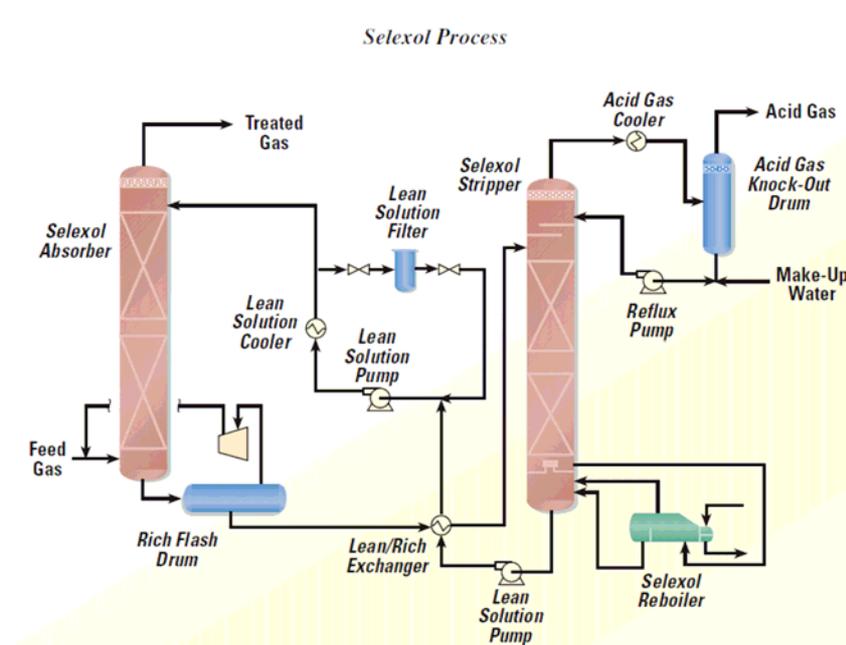
Ce type de procédé est en cours de développement.

### 3.3.3. ABATTAGE DES COMPOSÉS NH<sub>3</sub>, HCN ET HCL

L'abattage du HCl peut-être réalisé après l'étape de filtration à chaud (HGC, Hot Gas Cleaning), par passage au travers d'un lit fixe d'absorbants minéraux. En particulier, il a été démontré que le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, à une granulométrie de 500 µm, a une cinétique de capture du HCl optimum, en milieu réducteur, entre 400 et 500°C (3.9).

Cet abattage peut également être réalisé par lavage, en voie humide, dans un laveur du type venturi, permettant une épuration particulière poussée, ainsi que la capture et la neutralisation des composés hydrosolubles (NH<sub>3</sub>, HCN, HCl, ...) du gaz.

Ces composés étant très hydrosolubles, ils sont récupérés dans le lavage des gaz.



Source : [www.uop.com](http://www.uop.com)

Le procédé Selexol, développé par UOP (USA), présenté ci-dessus permet l'abattage des composés  $H_2S$ , l'ammoniac et COS pour tout type de gaz de synthèse. Ce procédé utilise le principe de sorption/désorption d'un solvant chimiquement inerte donc ne se dégradant pas. Ce solvant physique est constitué d'un mélange de diméthylethers de polyéthylènglycol, régénéré par PSA (Pressure Swing Absorption),

Les applications du Selexol se retrouvent essentiellement dans le traitement du  $H_2S$  et COS dans les systèmes IGCC combiné avec une unité Claus pour la production de soufre. Ce procédé existe depuis plus de trente ans et on dénombre plus de 55 unités de Selexol en service en 2002.

Il est important de rappeler que la teneur en soufre d'un gaz de synthèse produit par gazéification du charbon est plus importante que pour un syngas produit à partir de déchets. Ce procédé a donc, dans la majorité des cas, été utilisé pour le traitement d'un syngas provenant du charbon (teneur en S > 5%).

### 3.3.4. ABATTAGE DU MERCURE

Ce mercure élémentaire s'accumule dans les boucles de lavages de gaz, ou dans l'unité de récupération de soufre. Une partie des composés à base de mercure, se trouve dans les rejets aqueux. Néanmoins les composés mercuriels peuvent aisément être éliminés du gaz de synthèse produit en gazéification, par des tamis moléculaires ou des charbons actifs, et ce, à 90-95%.

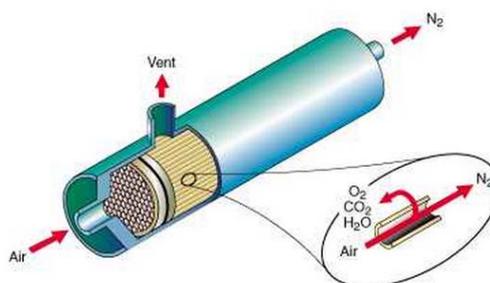
### 3.3.5. PROCÉDÉS D'ENRICHISSEMENT DU GAZ DE SYNTHÈSE

Dans l'objectif d'améliorer la qualité et le pouvoir calorifique du gaz de synthèse certains procédés sont mis en œuvre pour par exemple abattre l'azote ou encore le CO<sub>2</sub>. Ces éléments ne représentent pas un polluant dans le gaz pour une combustion en turbine ou en moteur à gaz mais il est parfois utile, pour différentes raisons, de les éliminer.

Par exemple, l'azote présent en grande quantité dans le syngas, quand le gazéifieur est à l'air (79% N<sub>2</sub>), peut être éliminé pour obtenir un meilleur pouvoir calorifique du gaz de synthèse en diminuant l'effet ballast que crée l'azote.

#### Traitement de l'azote

Des membranes utilisent des faisceaux de tube à base de polymères spéciaux, souvent configurés de manière similaire à un échangeur de chaleur à tube. Le principe de séparation utilise la différence de taux de perméabilité entre les éléments (N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, ...). L'azote est par exemple un gaz qui diffuse moins rapidement que les autres éléments, ce qui a pour conséquences de le séparer.



Relative Permeation Rates														
Fast	H <sub>2</sub> O	He	H <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	Ar	CO	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	Slow

[www.medal.airliquide.com](http://www.medal.airliquide.com)

Les unités de séparations permettant se traitement sont appelés VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption), VSA (Vacuum Swing Adsorption) ou PVSA (Pressure-Vacuum Swing Adsorption).

Les fournisseurs connus de cette technologie sont principalement : Air Liquide (FR), Cirmac (NL), Universal Industrial Gases (USA).

#### Oxy-gazéification

La gazéification peut être réalisée en utilisant de l'oxygène ou de l'air enrichi, en tant qu'agent de gazéification. Cela permet de réduire le ballast azote du gaz, et donc la teneur en N<sub>2</sub> du gaz de synthèse produit.

Dans ce cas, l'air enrichi est fourni par une unité de séparation de l'air (ASU), permettant d'obtenir des teneurs en oxygène d'au moins 90%.

Ces ASU utilisent la capacité de certains matériaux naturels ou synthétiques d'adsorber préférentiellement l'azote. C'est le cas des zéolithes. Lorsqu'un débit d'air traverse un lit fixe de zéolithes, les molécules d'azote, plus polarisables, sont plus fortement adsorbées que celles d'oxygène (dans un rapport 4/1), et donc retenues par le lit. Le flux gazeux de sortie sera alors riche en oxygène. C'est aussi le cas des tamis moléculaires carbonés (CMS), de taille moyenne de leur porosité interne de l'ordre de grandeur de celles des molécules d'air.

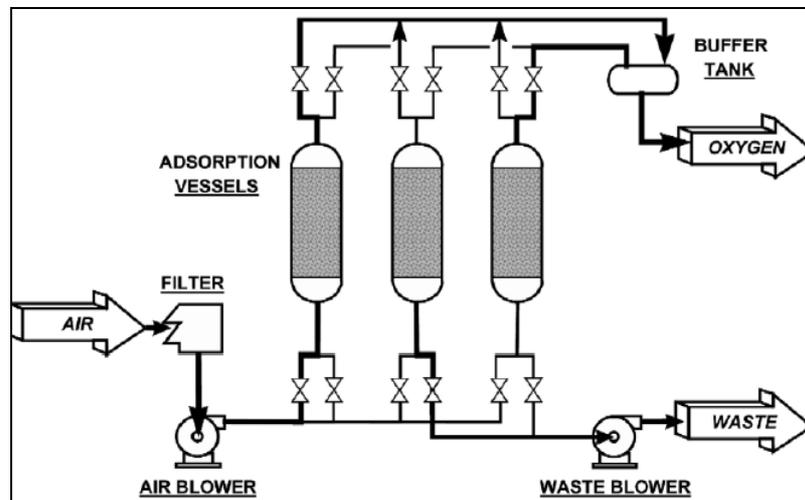
Les zéolithes sont les adsorbants en général utilisés pour la production d'air enrichi. On alimente en air sous pression un premier réacteur rempli d'adsorbant. L'azote y est capturé et un flux de gaz riche en oxygène est fourni en sortie jusqu'à la saturation en azote du lit. A cet instant, l'alimentation du réacteur est coupée, et le flux d'air dirigé vers un deuxième réacteur, permettant alors la régénération de l'adsorbant saturé en azote, contenu dans le premier réacteur.

Cette régénération peut être effectuée par chauffage du lit (procédés TSA), ou par diminution de sa pression interne (procédés PSA), modifiant ainsi l'équilibre d'adsorption de l'azote, ce qui conduit à sa

désorption. Ce premier réacteur peut alors de nouveau être utilisé en adsorption, tandis que le second entre en régénération. Le nombre d'étages peut être multiplié.

Les puretés obtenues en oxygène sont typiquement de 93-95% en volume.

On montre, dans la figure suivante un tel arrangement à trois réacteurs d'adsorption/ désorption.



L'utilisation d'oxygène cryogénique permet de supprimer la présence d'azote dans l'agent de gazéification, avec, cependant, des coûts opératoires élevés.

### Traitement/séparation du CO<sub>2</sub>

Les membranes fonctionnent comme des barrières semi perméables qui séparent sélectivement quelques composés des autres. La société DOW (USA) fournit des membranes de différents matériaux suivant le type de gaz de synthèse à traiter et le constituant à éliminer.

Il existe des membranes de différents types :

- Membranes céramiques pour la purification du gaz dans l'industrie des semi-conducteurs
- Membranes métalliques à base de palladium pour l'extraction d'hydrogène
- Membranes à base d'alcool de polyvinyle pour déshydratation d'éthanol



*Seprarex membranes are easily installed without special lift requirements.*

*Illustrations « Dow »*

### 3.4. INTERFACE ET INTÉGRATION DES PROCÉDÉS D'ABATTAGE

Le paragraphe 3.3 précédent permet d'établir une liste de technologie disponible pour le traitement des gaz de synthèse issus de la gazéification.

Tableau de synthèse des techniques d'abattage disponibles :

Technique d'abattage		Polluants						
		Goudrons	HCl	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	Métaux lourds	Poussières	Alcalins
Voie sec	Filtration et gravitation	Cyclones					X	X
		Filtre à Manches				X	X	X
		Filtre Céramique				X	X	X
	Traitement thermique	Craquage	X					
		Plasma thermique				X		
	Traitement catalytique	Dolomites, olivine, catalyseurs à base de Nickel		X	X	X		
		Lit fixe d'absorbants minéraux	X				X	
Adsorption sur charbons actifs		X						
Voie humide	Capture sur supports solides imprégnés							
	Lavage à l'eau		X	X	X			
	Lavage à hydrocarbures		X					
	Lavage par solvants chimiques					X		
	Lavage par solvants physiques			X	X	X		

Il est plus cohérent de présenter les techniques d'abattage des polluants dans un ensemble de procédé de traitement des gaz en sortie du gazéifieur. En effet, nous constatons que certains procédés peuvent fonctionner à haute température alors que d'autre non ce qui impose, soit une non compatibilité de leur enchaînement, soit dans les cas possible un refroidissement intermédiaire.

Il existe deux modes principaux d'intégration des procédés d'abattage dans une unité de traitement aval des gaz de synthèse, produits par un gazéifieur :

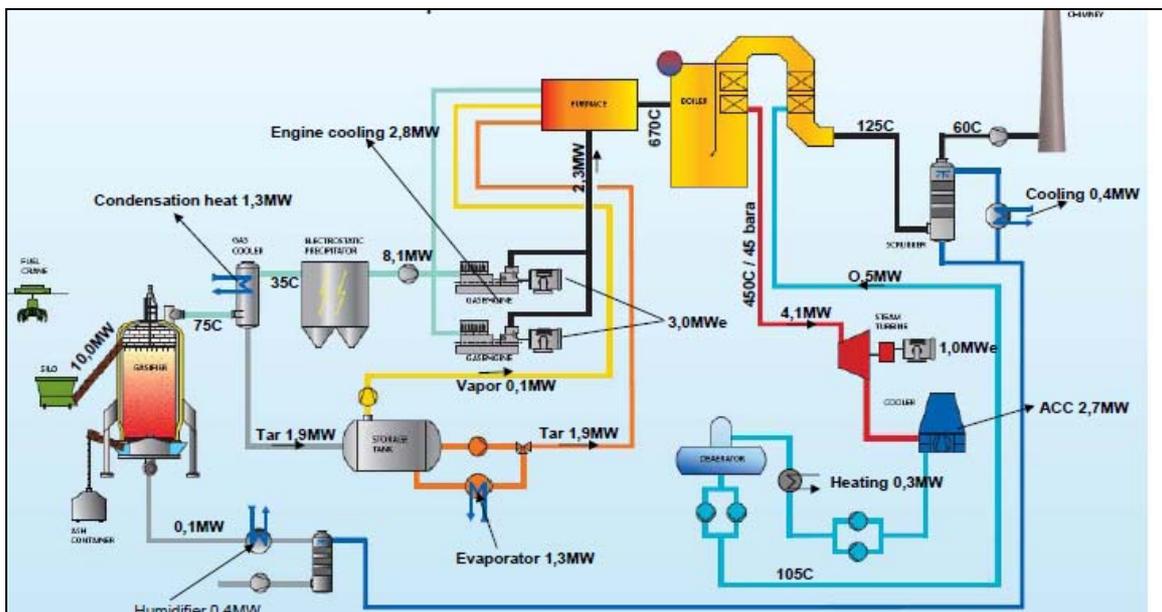
- le traitement des gaz à froid (Cold Gas Cleaning, CGC),
- le traitement des gaz à chaud (Hot Gas Cleaning, HGC).

### 3.4.1. LE TRAITEMENT DES GAZ À FROID (CGC)

Le traitement le plus connu consiste à effectuer un lavage des goudrons, suivi d'un dépoussiérage, du gaz de synthèse produit par le gazéifieur, comme proposé dans le procédé Babcock&Wilcox. La teneur en goudrons du gaz passe ainsi de 40-100 g/Nm<sup>3</sup> sur sec, puis il est envoyé dans des moteurs thermiques, fonctionnant en cogénération.

L'échappement des moteurs est admis dans une chambre de combustion, dans laquelle sont également injectés les goudrons, récupérés au niveau du laveur (PCI = 28-30 MJ/kg), et préalablement concentrés.

Le schéma global d'une telle intégration est reporté dans la figure ci-dessous, dans le cas du procédé Babcock&Wilcox Volund, utilisant un « updraft gasifieur », d'une puissance de 3,5 MWth, pour gazéifieur de la biomasse à 45% humidité (Harbour CHP Plant) :



Intégration du traitement des gaz dans une unité de cogénération Babcock&Wilcox

Une telle unité B&W est implantée à Cosoletta, en Italie, d'une puissance de 10 MWth, pour une puissance électrique livrée de 4 MWe, et alimentée en plaquettes forestières (PCI = 8-12 MJ/kg).

Plus généralement, le principe d'intégration d'un traitement CGC, en aval d'une unité de gazéification, est représenté dans la figure suivante, dans le cas de l'oxy-gazéification de charbon :

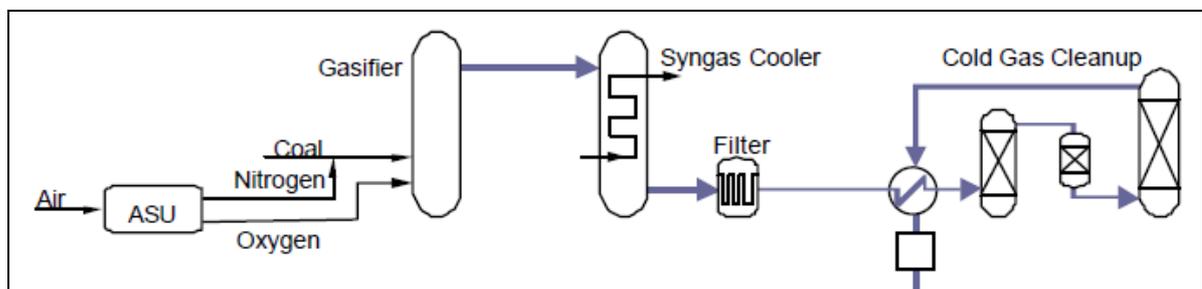


Schéma du principe d'intégration d'un procédé d'abattage CGC

Ce type de traitement est mis en place, par exemple, dans en aval de l'unité IGCC de Buggenum (Pays-Bas). Cette centrale fonctionne au charbon (S = 1%). Le schéma de principe d'une telle installation est représenté ci-dessous :

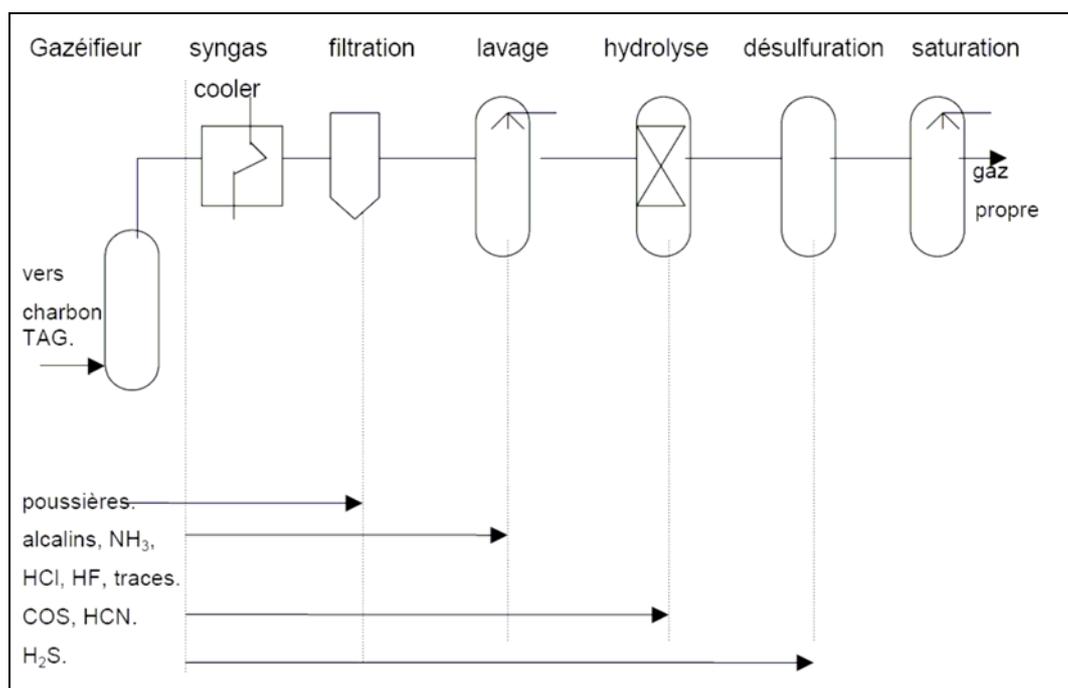


Schéma d'une unité CGC de traitement des gaz.

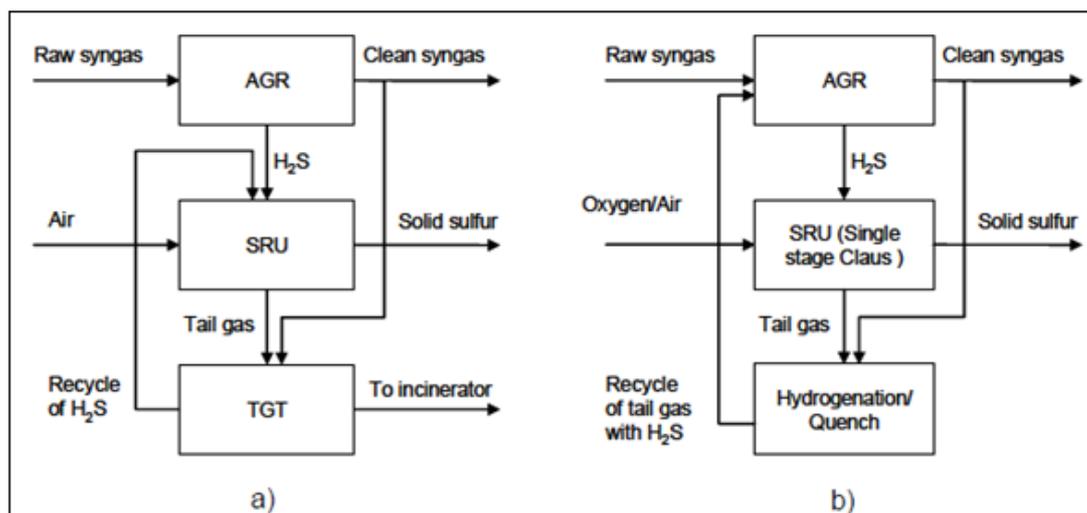
Les principales étapes du procédé d'épuration CGC, sont :

- Un refroidissement du gaz avec récupération de chaleur (dans le syngas cooler), abaissant la température au niveau requis par les procédés de purification,
- Une unité d'élimination des poussières par cyclone et filtration,
- Une unité de lavage acide, chargée de la dissolution des composés solubles dans l'eau (alcalins, halogénures, ammoniac ...) et de la précipitation des métaux lourds,
- Une unité d'absorption de H<sub>2</sub>S, fonctionnant à froid, avec :
  - Une amine sélective, le solvant riche en H<sub>2</sub>S étant régénéré à chaud dans une colonne de désorption, ou bien,
  - Un solvant physique, constitué d'un mélange de diméthylethers de polyéthylènglycol, régénéré par PSA (Pressure Swing Absorption), comme dans le procédé Selexol

Il faut en outre prévoir :

- une unité de traitement des effluents liquides,
- une unité de conversion de H<sub>2</sub>S en soufre solide élémentaire à l'aide du procédé Claus,
- une unité de traitement des gaz de queue TGT, en aval du procédé Claus.

On a représenté, dans la figure ci-dessous, les deux principales options pour les procédés TGT, intégrées aux procédés couplés AGR (Acid Gas Removal) et SRU (Sulphur Recovery Unit) :



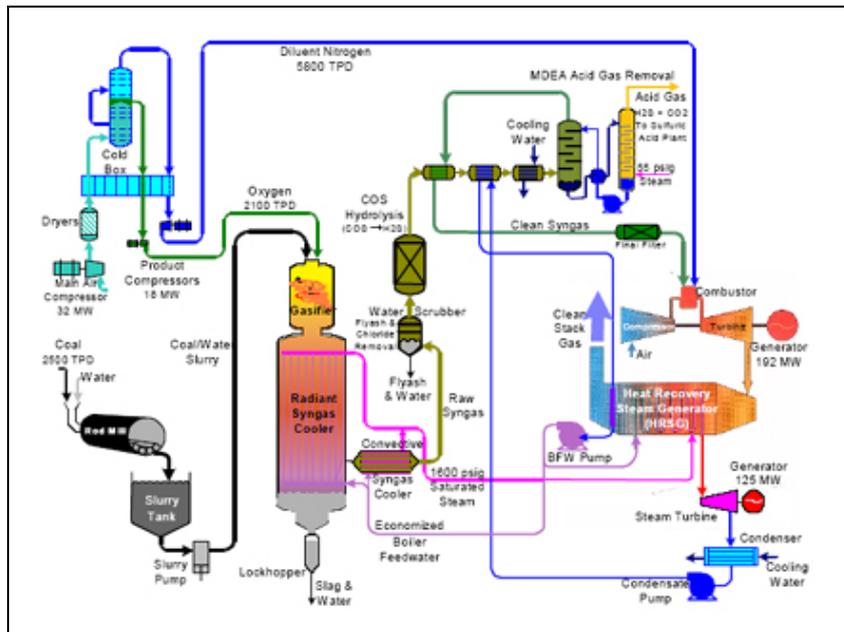
*Alternatives des procédés TGT :  
a) combustion des gaz de queue,  
b) recyclage vers l'unité d'absorption*

Toutes ces unités ont fait leurs preuves dans les raffineries de pétrole. Le principal inconvénient du traitement à froid est la perte d'exergie lors du refroidissement et du réchauffage du gaz de synthèse et la diminution de sa chaleur sensible. Mais ces conditions restent de toute façon indispensables si l'on veut valoriser le gaz de synthèse dans un moteur.

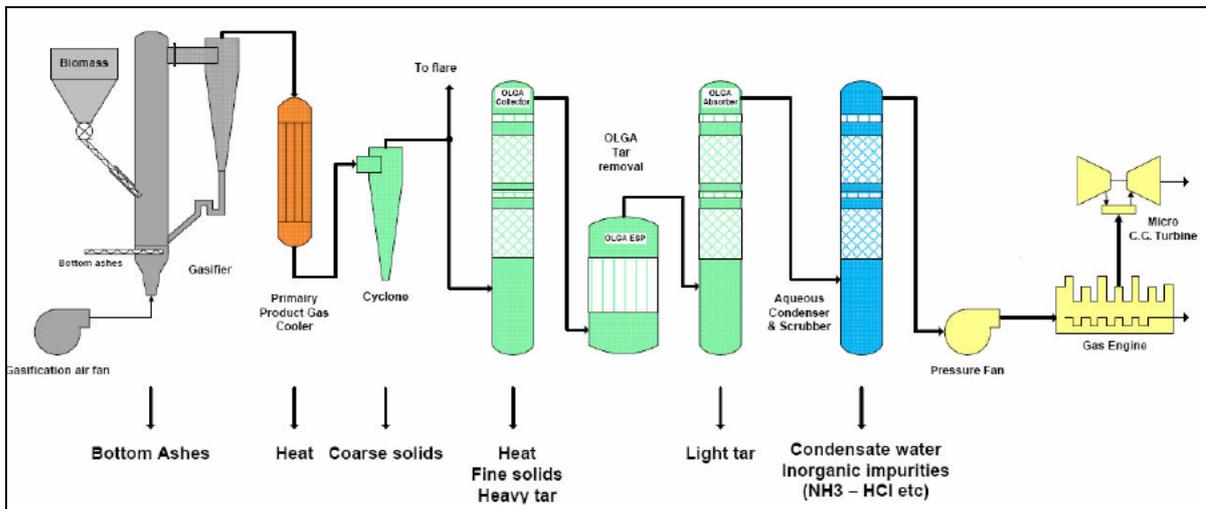
Dans la centrale de Buggenum (NL) qui développe une puissance de 253 MWe avec un rendement net de 43%, et qui est en fonctionnement depuis 1994, on a enregistré, pour une teneur en O<sub>2</sub> dans les fumées ramenée à 6%, des émissions de 105 mg/Nm<sup>3</sup> en NO<sub>x</sub>, de 39 mg/Nm<sub>3</sub> en SO<sub>2</sub> (charbon à 1% de soufre) et des poussières inférieures à 2 mg/Nm<sup>3</sup>.

Dans un procédé de gazéification de charbon Texaco de l'installation IGCC de Tampa (Polk River Station, US), le traitement du syngas à froid est réalisé grâce à un lavage aux amines, essentiellement en abattage du soufre. Celui-ci est valorisé sous forme d'acide sulfurique.

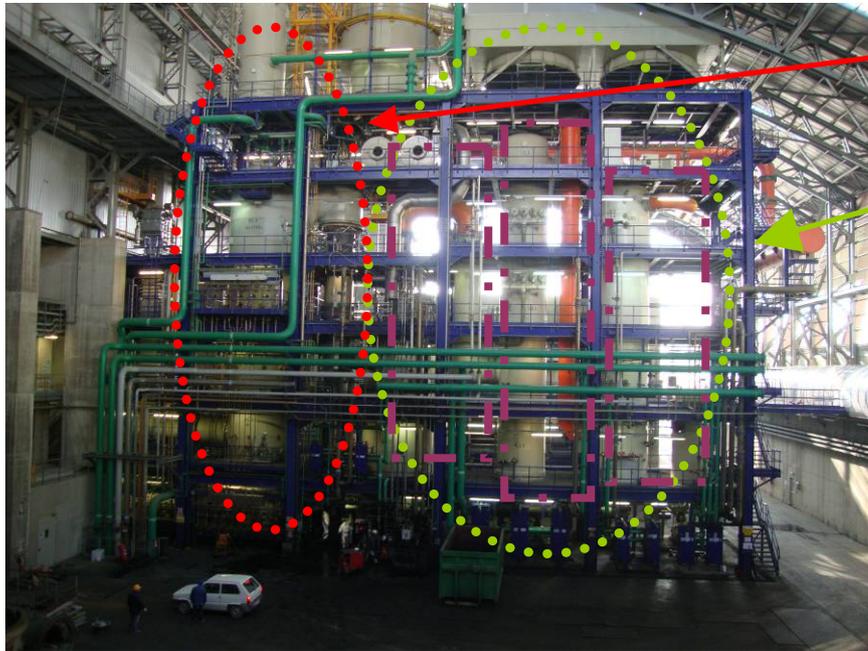
Un exemple d'intégration de l'« îlot » épuration du gaz de synthèse est représenté ci-dessous, sur la base d'un procédé de gazéification de charbon Texaco (Unité IGCC de Tampa), utilisant une chaîne de traitement CGC :



Un traitement des gaz de synthèse à froid a également été mis au point par ECN (Pays-Bas), l'épuration des goudrons étant réalisée par lavage organique (huile de colza) des gaz (Procédé OLGA), après refroidissement et dépoussiérage. La fraction de l'huile contenant les goudrons les plus concentrés est réinjectée dans le gazéifieur, alors que la fraction d'huile restante est réutilisée pour un nouveau cycle de traitement des gaz. Le gaz épuré est envoyé à des moteurs thermiques fonctionnant en cogénération. On présente ce type d'intégration dans la figure suivante :



Sur le site de Malagrotta 2 (Rome) une unité de gazéification (JFE) traite les CSR (Combustibles Solides de Récupération) produits en aval par une unité de tri/compostage présent sur ce même site. Le gaz de synthèse, produit par gazéification des déchets à haute température, est traité à froid par deux tours de lavage successives. Cet « îlot de traitement » était initialement prévu dans le but de valoriser ce gaz en moteur. Il est pour le moment valorisé en chaudière dans l'attente des deux autres lignes de gazéification (une seule ligne est actuellement construite).



**Gazéifieur**

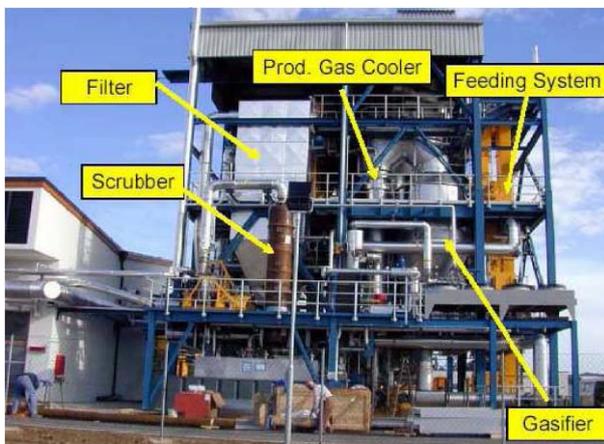
**Unités de traitement du syngas :**

- tour de lavage 90°C
- tour de lavage 50°C

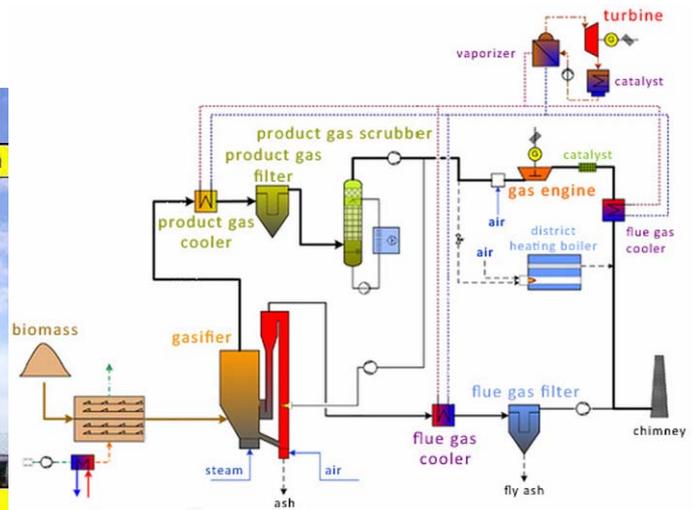
L'unité de traitement, présentée ci-dessous, du procédé FICFB de la société REPOTEC présente également un « lavage à froid » (Güssing, Autriche). Cette unité traite de la biomasse dans le but de produire un gaz valorisable dans des moteurs gaz.

Le gaz de synthèse est produit dans un gazéifieur lit fluidisé circulant (le sable est utilisé comme fluide caloporteur) pour être ensuite épurée à partir des étapes suivantes :

- en sortie du gazéifieur, à des températures de 850°C, le gaz est refroidi à environ 150°C (la chaleur est utilisée pour du chauffage urbain),
- un filtre permet la récupération des poussières envoyées dans la chambre de combustion pour leur forte teneur en carbone,
- le laveur ensuite réduit les concentrations de goudrons, d'ammoniac et de composants de gaz acides. Un solvant organique est utilisé dans le laveur. La phase aqueuse évacuée, avec les condensats obtenus, est utilisé pour la production de vapeur nécessaire au gazéifieur.

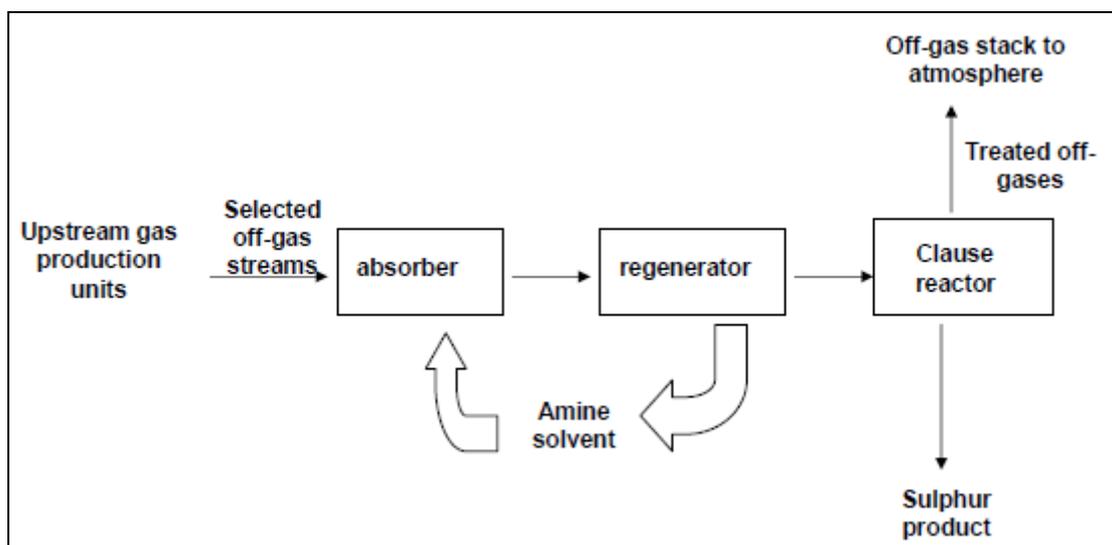


Source : [www.agence-nationale-recherche.fr](http://www.agence-nationale-recherche.fr)



Source : [www.repotec.at](http://www.repotec.at)

L'intégration d'une unité de capture du H<sub>2</sub>S, en sortie de gazéifieur, et d'une unité de conversion Claus, pour produire du soufre, est schématisée dans la figure suivante. Ce type d'intégration est réalisé dans le procédé Sasol, utilisé en aval d'une unité Lurgi de gazéification de charbon (Fixed Bed Dry Bottom) :

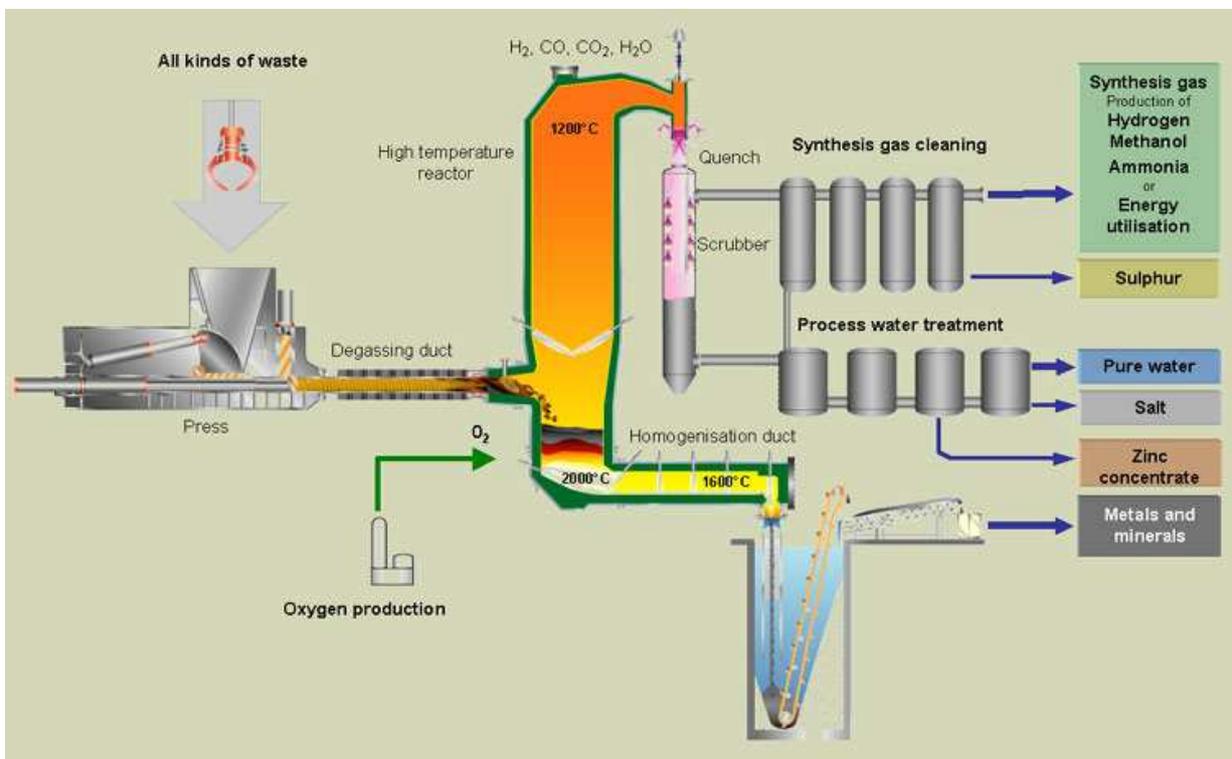


L'installation présentant un dispositif complet d'abattage des polluants sur un gaz de synthèse produit à partir de gaz de synthèse peut être représentée par l'installation THERMOSELECT de Karlsruhe en Allemagne. Cette unité a fonctionnée de 1998 à 2004 et a été arrêtée pour des raisons économiques.

Sur cette installation le gaz de synthèse produit traverse un bain d'eau afin de le refroidir de 1200 à 70°C, ce qui permet d'éviter la formation de dioxin es et de furanes et élimine l'eau qu'il contient. Après ce premier lavage, le gaz de synthèse va subir, par une série de lavages fins, une destruction permettant de séparer et d'éliminer les composants non désirés de ceux qui pourront être valorisés. Ensuite un séchage du gaz suivi d'une filtration fine sur coke actif permet d'éliminer le plus d'eau possible. Ce gaz purifié est mis à disposition des utilisateurs pour une valorisation énergétique par combustion, ou une valorisation « matière » par formation de méthanol et d'ammoniac. (3.17)



Usine de Karlsruhe, source : [www.thermoselect.com](http://www.thermoselect.com)



Procédé THERMOSELECT, source : [www.thermoselect.com](http://www.thermoselect.com)

### 3.4.2. LE TRAITEMENT DES GAZ À CHAUD (HGC)

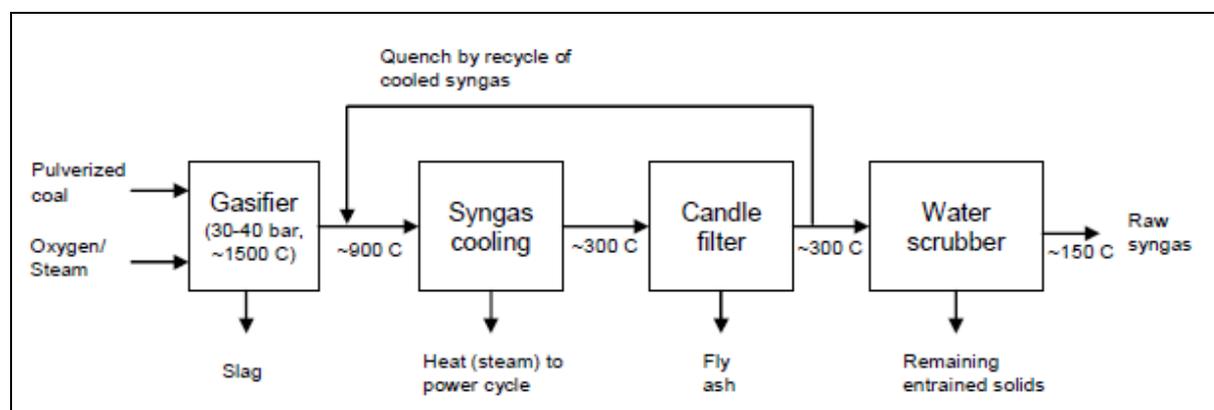
En appliquant un traitement des gaz à haute température, on réduit les pertes d'exergie liées à leur refroidissement. La chaleur sensible élevée du gaz chaud est directement transférée à la turbine à gaz. On peut ainsi augmenter le rendement de 1 à 1,5 point. On limite aussi l'usage de coûteux et délicats récupérateurs de chaleur, exposés à des conditions opératoires très sévères (atmosphère réductrice, érosion-corrosion, ...). Il existe cependant très d'exemple de turbine à gaz en fonctionnement, ce traitement pourrait précipiter l'utilisation des turbines à gaz pour la valorisation du gaz de synthèse.

Le traitement des gaz à chaud est encore en développement et des unités sont à l'heure actuelle au stade de la démonstration.

La plupart des unités de HGC ont des températures de fonctionnement proche de la limite maximale de 540°C, qui est compatible avec une élimination efficace des éléments alcalins qui nuirait à la turbine à gaz. A cette température vapeurs alcalines condensent sur les surfaces des particules et peuvent donc être supprimés dans le filtre à particules (3.10).

La centrale IGCC de Tampa Electric en Floride par exemple dispose d'un banc d'essai d'un tel procédé, traitant 10 % du gaz brut. Celui-ci, après être partiellement refroidi jusqu'à environ 550°C, est débarrassé des poussières grâce à des filtres à chandelles en céramique. La désulfuration est ensuite réalisée par absorption sur des sorbants sélectifs (à base de zinc). Ces sorbants sont régénérés dans un autre réacteur, qui produit de l'acide sulfurique. Le rendement de la désulfuration est de l'ordre de 98 %. A Tampa, les halogénures sont éliminés par injection de bicarbonate de sodium dans le gaz. Les performances globales d'épuration devraient être aussi bonnes que celles du traitement à froid.

L'abaissement de la température de sortie du gazéifieur à celle compatible avec l'emploi de filtres à chaud, peut être réalisé par recyclage du gaz de synthèse lui-même, après refroidissement par une chaudière de récupération. Un exemple de ce mode d'intégration est appliqué dans le procédé Sheel de gazéification de charbon à haute température, représenté dans la figure ci-dessous :



### 3.5. BIBLIOGRAPHIE - 3 CHAPITRE

---

- 3.1 - D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross. *Fuel Processing Technology*, 73 (2001) p.155-173
- 3.2 - L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Biomass and Bioenergy*, 24 (2003) p.125-140
- 3.3 - L. Devi, K.J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, S.V.B. van Paasen, P.C.A. Bergman, J.H.A. Kiel, *Renewable Energy*, 30 (2005) p. 565)
- 3.4 - R. Zhang, Y. Wang, R.C. Brown. *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) p.68-77
- 3.5 - Bridgwater AV. *Fuel* 1995; 74: p 631-53
- 3.6 - Jansen JC, Jonsson K, HagmanLa M. Biological detoxification of tar-water. *Water Sci Technol* 2002; 46: p59-65
- 3.7 - Brandt P, Ulrik Henriksen. "In: *Proceedings of the first world conference on biomass for energy and industry*"; 2000
- 3.8 - A. Czernichowski, P. Jorgensen, ISPC 19 Conférence, Bochum, 2009
- 3.9 - W. Duo, N.F. Kirkby, J.P.K. Seville, J.H.A. Kiel, *Chemical Engineering Fundamentals*, 51, p 254, 1996
- 3.10 - N. Korens, SFA Pacific, "Process screening analysis of alternative gas treating and sulphur removal for gasification", Rapport DOE/NETL, 2002)
- 3.11 - Devi L., Ptasinski K. J., Janssen F. J.J.G. : "A review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes." *Biomass and Bioenergy*, 2003
- 3.12 - Sausan Salem Kadam Al-Dury, *Removal of tar in biomass gasification process using materials*, *Chemical Engineering Transactions*, Vol 18, 2009
- 3.13 - Swierczynskil D. : *Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé*. Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 2004.
- 3.14 - Delgado J., Aznar M. P., Corella J.: *Biomass Gasification with Steam in Fluidized Bed: Effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for Hot Raw Gas Cleaning*. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1997, vol. 36, p. 1535-1543.
- 3.15 - *Les techniques de dépoussiérage des fumées industrielles*, Tec. & Doc.
- 3.16 – [www.thermoselect.com](http://www.thermoselect.com)
- 3.17 – A. Servais-Thysen, Rapport « Visite d'installations de traitement de déchets, à Rennerod et à Karlsruhe (Allemagne), par une délégation de la Commission de l'Environnement, des Ressources naturelles, de l'Agriculture et de la Ruralité du 24 au 25 mai 2000 », 12 juillet 2000

## 4. CONCLUSION

---

Il est aujourd'hui parfaitement envisageable d'aborder le développement d'unité de cogénération traitant les déchets, s'appuyant sur la technologie de production d'un gaz de synthèse, préalablement épuré, en alimentation des moteurs thermiques ou des turbines à gaz, en vue d'une production optimisée d'électricité, la chaleur étant récupérée à l'échappement et sur le refroidissement moteur. Ces unités sont à qualifier de véritables centrales de production d'énergie avec des rendements énergétiques supérieurs à 90%.

Le traitement des gaz en milieu réducteur est technologiquement maîtrisé, et ce avec une grande variété de procédés disponibles.

Pour exemple, le site SVZ (Allemagne) a permis de constater qu'il est possible de démontrer la faisabilité technique de l'épuration de gaz de synthèse à partir de déchets pour la production de carburants de synthèse. Il est maintenant intéressant de savoir si ces dispositifs sont réaliste économiquement.

Contrairement à l'incinération, il est plus difficile de déterminer un dispositif d'abattage des polluants « type » présentant les meilleures performances. Cela tient au fait que les technologies de gazéification présentent des conditions opératoires très spécifiques à leurs process et ainsi les polluants et leurs quantités, présents dans le gaz de synthèse produit, sont à traiter suivant les particularités du déchet en entrée et de la technologie utilisée. Ensuite vient en plus s'ajouter le choix du débouché de ce gaz de synthèse traité (chaudière, turbine, moteur, gaz de synthèse, ...) qui détermine les performances de traitement à atteindre.

Le dispositif de traitement du gaz est donc indissociable du type de déchet traité, de la technologie de gazéification et du mode de valorisation souhaité.

Nous relèverons que les principaux polluants à traiter sont les goudrons, toujours sujet à des programmes de recherche et développement. Pour le traitement de ces polluants, deux méthodes ressortent globalement de l'étude suivant le type de débouché énergétique recherché (à forte ou moyenne valeur ajoutée). Pour la production de gaz de synthèse à forte valeur ajoutée (carburant de synthèse par exemple), il est en général prévu de traiter directement les goudrons *in-situ* au dépend du coût d'investissement et du bilan énergétique de l'installation. Alors que dans le cas de la production de gaz de synthèse à plus faible valeur ajoutée principalement produit en réacteur autothermique, le goudron est massivement traité (par lavage ou craquage par exemple) dès la sortie du gazéifieur dans le but de ne pas endommager les différents dispositifs de traitement du gaz en aval « plus conventionnel ».

Les unités de gazéification ne viennent pas directement se substituer aux usines d'incinération mais pourront s'impliquer dans le schéma moderne de la gestion et la valorisation des déchets. En France, le développement de la gazéification pourrait se faire avec celui du tri/compostage sur des ordures ménagères résiduelles car la technologie est appropriée à traiter les refus de traitement présentant des caractéristiques de haut PCI (déchets de type CSR).

Les technologies de gazéification de nouvelle génération permettent d'envisager à moyen terme la production de produit de synthèse ou de carburant et de proposer la séquestration de CO<sub>2</sub>. A l'état de pilote aujourd'hui, le passage à un fonctionnement industriel requière de nombreuses étapes de validation, fiabilité et sécurité des process. L'essor de ces applications sera toutefois conditionné à la rentabilité économique de la production de ces produits, en relation avec l'augmentation progressive des prix des matières fossiles (pétrole, charbon, gaz).