

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À  
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE  
DE LA MAÎTRISE EN SCIENCE DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX  
OFFERT EN EXTENSION PAR L'INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

PAR  
JEAN-PHILIPPE JACQUES

CONCEPTION D'UN RÉACTEUR À BIOMASSE POUR LA PRODUCTION  
D'HYDROGÈNE

AOÛT 2011

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.



## Résumé

L'objectif de ce projet est de produire de l'hydrogène gazeux de grande pureté sans production de gaz à effet de serre, le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), avec de la biomasse renouvelable, soit des résidus cellulosiques. La technique de gazéification utilisée est une réaction chimique en milieu alcalin qui s'effectue à pression ambiante et à une température inférieure à 300 °C. Le principal avantage de ce procédé est que, théoriquement, tout le carbone constituant la biomasse se retrouve sous une forme solide, soit le carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), selon la réaction stœchiométrique suivante:



où le  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  représente les résidus cellulosiques et le NaOH représente l'hydroxyde de sodium. Le taux d'humidité de la biomasse utilisée n'est pas important puisque la réaction s'effectue dans des conditions alcalines. Pour faire l'étude de ce procédé, nous avons conceptualisé un nouveau réacteur. Dans un premier temps, nous avons appliqué une couche antiadhésive sur les parois internes du réacteur afin d'empêcher les résidus goudronnés éventuels d'adhérer sur les parois et de faciliter également le nettoyage. Ce traitement n'a pas été efficace longtemps car il se détériorait à haute température. Par la suite, un système de mélange a été conçu pour favoriser la réaction. Le procédé n'a pas été fructueux car il occasionnait des fuites de gaz au niveau du joint d'étanchéité. Néanmoins, ces deux derniers résultats ont permis de tirer des conclusions sur le design éventuel d'un nouveau réacteur.

Les résultats expérimentaux ont également montré que l'hydrogène d'une pureté supérieure à 99 % était obtenu en ne laissant aucune trace de monoxyde de carbone (CO) ou de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) à des températures de 206 °C à 300 °C, mais avec des temps de résidence différents. La réaction a été particulièrement renforcée par l'addition d'un catalyseur de nickel à base d'aluminium et de silicium. (Ni/Al-Si). Les diagrammes de diffraction des rayons X ont révélé la présence de sous-produits solides de la réaction, du carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

## **Remerciements**

Je désire tout d'abord remercier mes parents qui ont toujours insisté à ce que je reçoive une bonne éducation et qui m'ont encouragé tout au long de mes études.

Je remercie également mon directeur le professeur Jean Hamelin ainsi que mon codirecteur le professeur Simon Barnabé.

Je remercie le Réseau H<sub>2</sub>Can (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie) et Hydro-Québec pour avoir financé les recherches, de même que mes collègues de l'IRH pour leur aide.

# Table des matières

Résumé.....	iii
Remerciements.....	iv
Table des matières.....	v
Liste des figures .....	viii
Liste des tableaux.....	xii
Introduction.....	1
Contexte .....	1
Structure du mémoire.....	3
Chapitre 1 : Techniques de gazéification.....	4
1.1 Description des différentes techniques de gazéification.....	4
1.2 La pyrolyse.....	5
1.3 Gazéification conventionnelle .....	6
1.4 Conversion de la biomasse en milieu supercritique.....	7
1.5 Conversion thermochimique en milieu alcalin .....	9
1.5.1 <i>Energy Conversion Device</i> .....	9
Chapitre 2 : But et objectifs .....	15
Chapitre 3 : Matériel et méthodes.....	17
3.1 Stœchiométrie de la réaction.....	17
3.2 Description des réactifs et des produits .....	18
3.2.1 Cellulose .....	18
3.2.2 Catalyseur .....	18

3.2.3 Hydroxyde de sodium .....	20
3.2.4 Analyse .....	20
3.3 Montage .....	21
3.3.1 Premier montage .....	21
3.3.2 Problèmes rencontrés avec le premier montage.....	25
3.3.3 Deuxième montage .....	27
3.3.4 Problèmes rencontrés avec le deuxième montage .....	31
3.3.5 Coûts .....	32
Chapitre 4 : Résultats et discussion .....	34
4.1 Manipulation 1 .....	36
4.2 Manipulation 2 .....	38
4.3 Manipulation 3 .....	40
4.4 Manipulation 4 .....	42
4.5 Manipulation 5 .....	46
3.6 Manipulation 6 .....	50
4.7 Manipulation 7 .....	54
4.8 Manipulation 8 .....	58
4.9 Manipulation 9 .....	61
4.10 Manipulation 10 .....	64
4.11 Manipulation 11 : Gazéification de copeaux de bois.....	68
4.12 Manipulation 12 : Carton ciré .....	73
4.13 Manipulation 13 : boues de désencrage .....	77
4.14 Interprétation générale des résultats.....	82
4.15 Bilan énergétique .....	86

Conclusion .....	90
Bibliographie.....	93
Appendice I : Dessin technique des réacteurs.....	96



## Liste des figures

Figure 1.1 : Diagramme de production d'H <sub>2</sub> par pyrolyse, adapté de [5] et [8].	6
Figure 1.2 : Comparaison de la méthode conventionnelle de gazéification avec la méthode HyPr-RING.	8
Figure 1.3 : Schémas décrivant les procédés BFR et de reformage conventionnel (SR).	10
Figure 1.4 : Rendement de conversion d'H <sub>2</sub> de la sciure de bois pour différentes températures	12
Figure 1.5 : Conversion des différents composants de la biomasse par le procédé BFR à une température de 340 °C	13
Figure 1.6 : Rendement de la conversion de différentes substances pour produire de l'H <sub>2</sub> à une température de 260 °C dans un seul réacteur.	14
Figure 3.1 : Formation d'H <sub>2</sub> à partir de cellulose mélangé avec du NaOH et de l'eau avec différents catalyseurs supporté par du Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	19
Figure 3.2 : Formation d'H <sub>2</sub> et de CH <sub>4</sub> à partir de cellulose mélangé avec du NaOH et de l'eau avec différents métaux précieux supporté par du Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	19
Figure 3.3 : Schéma représentatif du système expérimental.	21
Figure 3.4 : Premier réacteur.	23
Figure 3.5 : Premier montage expérimental.	25
Figure 3.6 : Joint d'étanchéité Garlock, joint usagé à gauche et joint neuf à droite.	27
Figure 3.7 : Modification de la boîte d'étanchéité et installation d'un orifice d'insertion des réactifs.	29
Figure 3.8 : Fixations du réacteur.	29
Figure 3.9 : Réacteur modifié.	30
Figure 3.10 : Deuxième montage.	31
Figure 4.1 : Graphique pour le calcul du coefficient <i>B</i> du Viriel pour l'H <sub>2</sub> .	35
Figure 4.2 : Graphique le calcul du coefficient <i>C</i> du Viriel pour l'H <sub>2</sub> .	35
Figure 4.3 : Graphique de la pression exercée par l'argon présent dans le réacteur en fonction de la température.	36

Figure 4.4 : Pourcentage d'H <sub>2</sub> produit en fonction du temps pour la Manipulation 1 ( $T=277-317\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	37
Figure 4.5 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 1.....	38
Figure 4.6 : Pourcentage d'H <sub>2</sub> produit en fonction du temps pour la Manipulation 2 ( $T=255-311\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	39
Figure 4.7 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 2.....	39
Figure 4.8 : Pourcentage d'H <sub>2</sub> produit en fonction du temps pour la Manipulation 3 ( $T=225-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	40
Figure 4.9 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 3.....	41
Figure 4.10 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Manipulation 4). ....	43
Figure 4.11 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 4....	44
Figure 4.12 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 4 ( $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	45
Figure 4.13 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de $298\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Manipulation 5). ....	47
Figure 4.14 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 5....	47
Figure 4.15 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 5 ( $T=298\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	49
Figure 4.16 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de $264\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Manipulation 6). ....	51
Figure 4.17 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 6....	51
Figure 4.18 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 6 ( $T=264\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	53
Figure 4.19 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de $261\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Manipulation 7). ....	55
Figure 4.20 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 7....	55
Figure 4.21 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 7 ( $T=261\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	57
Figure 4.22 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de $238\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Manipulation 8). ....	58
Figure 4.23 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 8....	59
Figure 4.24 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 8 ( $T=238\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	60

Figure 4.25 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 229 °C (Manipulation 9). .....	62
Figure 4.26 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 9....	62
Figure 4.27 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 9 ( $T = 229\text{ °C}$ ).....	64
Figure 4.28 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 206 °C (Manipulation 10). .....	66
Figure 4.29 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 10..	66
Figure 4.30 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 10 ( $T = 206\text{ °C}$ ).....	68
Figure 4.31 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température de 508 °C (Manipulation 11). .....	70
Figure 4.32 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 11..	71
Figure 4.33 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 11 ( $T = 296\text{-}508\text{°C}$ ). ..	72
Figure 4.34 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température de 520 °C (Manipulation 12). .....	74
Figure 4.35 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 12..	75
Figure 4.36 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 12 ( $T = 295\text{-}520\text{°C}$ ). ..	76
Figure 4.37 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température de 464 °C (Manipulation 13). .....	78
Figure 4.38 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 13..	79
Figure 4.39 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 13 ( $T = 255\text{-}464\text{°C}$ ). ..	80
Figure 4.40 : Résidus solides présent dans le réacteur à la fin de la réaction de la Manipulation 13. ....	81
Figure 4.41 : Compilation des résultats des manipulations du nombre de moles d'H <sub>2</sub> produit en fonction de la température. ....	83
Figure 4.42 : Compilation des résultats des manipulations du nombre de moles d'H <sub>2</sub> produit en fonction de la pression. ....	84
Figure 4.43 : Schéma du troisième montage. ....	85
Figure I.1 : Plan de conception du premier réacteur. ....	97
Figure I.2 : Plan de conception de la bride supérieure. ....	98

Figure I.3 : Plan de conception de l'étau. ....	99
Figure I.4 : Vue éclatée du système de mélange.....	100
Figure I.5 : Plan de conception du deuxième réacteur.....	101
Figure I.6: Vue éclatée du second montage .....	102

## Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Réactions chimiques associées aux procédés BFR et SR [16].	11
Tableau 1.2 : Énergie de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) et températures de réactions pour différents combustibles pour les procédés BFR et SR [16].	12
Tableau 3.1 : Liste et prix des équipements.	33
Tableau 4.1 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 1.	38
Tableau 4.2 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 2.	40
Tableau 4.3 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 3.	41
Tableau 4.4 : Conditions opératoires de la Manipulation 4.	42
Tableau 4.5 : Résultats de la Manipulation 4.	42
Tableau 4.6 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 4.	44
Tableau 4.7 : Conditions opératoires de la Manipulation 5.	46
Tableau 4.8 : Résultats de la Manipulation 5.	46
Tableau 4.9 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 5.	48
Tableau 4.10 : Conditions opératoires de la Manipulation 6.	50
Tableau 4.11 : Résultats de la Manipulation 6.	50
Tableau 4.12 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 6.	52
Tableau 4.13 : Conditions opératoires de la Manipulation 7.	54
Tableau 4.14 : Résultats de la Manipulation 7.	54
Tableau 4.15 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 7.	56
Tableau 4.16 : Conditions opératoires de la Manipulation 8.	58

Tableau 4.17 : Résultats de la Manipulation 8.....	58
Tableau 4.18 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 8. .....	59
Tableau 4.19 : Conditions opératoires de la Manipulation 9.....	61
Tableau 4.20 : Résultats de la Manipulation 9.....	61
Tableau 4.21 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 9. .....	63
Tableau 4.22 : Conditions opératoires de la Manipulation 10.....	65
Tableau 4.23 : Résultats de la Manipulation 10.....	65
Tableau 4.24 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 10. ....	67
Tableau 4.25 : Conditions opératoires de la Manipulation 11.....	69
Tableau 4.26 : Résultats de la Manipulation 11.....	70
Tableau 4.27 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 11. ....	71
Tableau 4.28 : Conditions opératoires de la Manipulation 12.....	74
Tableau 4.29 : Résultats de la Manipulation 12.....	74
Tableau 4.30 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 12. ....	75
Tableau 4.31 : Conditions opératoires de la Manipulation 13.....	77
Tableau 4.32 : Résultats de la Manipulation 13.....	78
Tableau 4.33 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 13. ....	79
Tableau 4.34 : Compilation des résultats des manipulations et pourcentage d'efficacité de conversion.....	82



# Introduction

## Contexte

Les combustibles fossiles ont toujours pris place dans la société comme source d'énergie. Tout a commencé avec l'homme préhistorique qui utilisait directement de la biomasse pour combler ses besoins. Ensuite vient l'apparition du charbon, du charbon de bois, et des hydrocarbures comme le pétrole et le gaz naturel. Nous remarquons une tendance de la proportion du carbone et du contenu en hydrogène au cours de l'évolution des combustibles. Au cours du temps, la tendance en carbone diminue et fait place à l'hydrogène. Dans cette suite logique, le carburant ultime serait l'hydrogène pur. C'est pourquoi des recherches doivent être effectuées vers ce nouveau vecteur énergétique du futur. L'hydrogène est une source d'énergie propre car il produit seulement de l'eau lors de sa combustion avec l'oxygène. Son pouvoir calorifique supérieur est 141.9 MJ/kg comparativement à l'essence qui est de 46.7 MJ/kg[1]. De plus, sa production peut se faire de manière décentralisée selon les ressources énergétiques locales.

L'industrie forestière (ce qui inclut le domaine des pâtes et papier) vit présentement des changements majeurs au sein de ses activités. Afin d'assurer sa pérennité et son développement sur les marchés internationaux elle doit développer des coproduits à valeur ajoutée. Le bioraffinage à des fins énergétiques est une solution envisageable. Les usines de pâtes et papiers représentent une solution logique pour le bioraffinage. En plus de posséder d'importantes quantités de matière première utilisable pour cette nouvelle voie de l'industrie, elles sont situées dans des régions forestières qui contiennent encore des volumes considérables de biomasse sous-utilisée, voire non utilisée[2].

La biomasse forestière est la pierre angulaire de l'économie pour plusieurs régions au Québec. Voici deux extraits d'un rapport présenté à la Société d'Aide du Développement des Collectivités du Haut-St-Maurice Inc. intitulé « Étude d'opportunités et de marché de la filière bioénergétique pour la région du Haut-Saint-Maurice » en mars 2009[3] :

« La biomasse forestière est une source de matière ligneuse abondante, disponible et



renouvelable dont le volume au Québec est évalué à 6.4 millions de tonnes métriques anhydres par année. »

« Le volume de biomasse disponible annuellement pour la région 04 Mauricie-Centre-du-Québec est estimé à près de 615 000 tonnes métriques anhydres, soit près de 10 % de la possibilité totale annuelle de biomasse forestière au Québec. »

La conversion de la biomasse pour produire de l'hydrogène représente donc développement durable de l'utilisation des ressources régionales. Cet hydrogène peut ensuite servir comme combustible pour le chauffage, la production d'électricité (via une génératrice ou une pile à combustible) pour les applications stationnaires et pour le transport, ou encore à titre d'additif pour augmenter l'efficacité énergétique des machineries. Dans le contexte d'une demande croissante en énergie par rapport à l'offre, du développement durable, de la réduction des gaz à effet de serre (GES), et de la hausse des coûts de l'énergie à l'échelle internationale, il est primordial d'étendre notre expertise dans le domaine énergétique à la valorisation de la biomasse forestière pour diversifier le portefeuille énergétique du Québec.

Le système actuel de l'exploitation forestière laisse d'importantes quantités de résidus de biomasse dans les forêts : branches, feuillages et brindilles (collectivement appelés des rémanents ou des résidus forestiers) ainsi que des espèces d'arbres et des souches traditionnellement indésirables. La masse de résidus forestiers est nettement supérieure à la quantité des surplus de résidus de bois d'usine existants. Par le passé, il n'était pas rentable de recueillir et de transformer ces ressources dans le contexte canadien où les prix de l'énergie sont peu élevés, mais cette situation est en voie de changer[4]. En utilisant ces résidus organiques qui se trouve en abondance et diversifiée dans plusieurs régions, la biomasse représente une source d'approvisionnement prometteuse pour la production d'énergie et de coproduits tout en réduisant la quantité de gaz à effet de serre émise dans l'atmosphère. La conversion thermochimique de la biomasse pour l'obtention d'hydrogène comme source d'énergie et de carbonate de sodium comme coproduits est un moyen efficace de relancer l'économie régionale et provinciale.

## **Structure du mémoire**

Le Chapitre 1 passe en revue les différentes techniques de gazéification. Le Chapitre 2 présente les buts et les objectifs. Le chapitre 3 enchaîne avec la partie matériel et méthode. Le Chapitre 4 présente les résultats obtenus. Finalement, la Conclusion discute des résultats et énumère des recommandations pour la suite des travaux. En annexe se trouve les dessins techniques de conception.

# Chapitre 1 : Techniques de gazéification

## 1.1 Description des différentes techniques de gazéification

Bien que la biomasse soit une source prometteuse d'énergie, il est important de bien vérifier le processus de conversion utilisé. Plusieurs procédés à ce jour nécessitent d'importantes sources de chaleur dépassant les 1000 °C. À une telle température de conversion, il est nécessaire de comparer l'énergie produite par rapport à l'énergie utilisée par le processus. Cela suggère que la réaction doit se faire à basse température. La littérature considère qu'une basse température d'opération se situe sous les 500 °C alors qu'une haute température de conversion se situe au-dessus de 500 °C.

La production d'H<sub>2</sub> à partir de résidus cellulosiques se fait par 2 types de procédés[5] :

- Procédés biologiques;
- Procédés thermochimiques.

Les procédés biologiques sont :

- Bio photolyse directe (*direct biophotolysis*);
- Bio photolyse indirecte (*indirect biophotolysis*);
- Réaction biologique du CO avec H<sub>2</sub>O (*biological water-gas shift reaction*);
- Photo-fermentation;
- Fermentation à l'obscurité (*dark fermentation*).

Les procédés thermochimiques sont [6]:

- Pyrolyse;
- Conversion de la biomasse en milieu supercritique (*super critical water gazeification*);
- Gazéification;
- Réaction thermochimique de la biomasse en milieu alcalin.

Dans cet ouvrage, seuls les procédés thermochimiques seront abordés car ils sont à la base de ce projet de maîtrise.

## 1.2 La pyrolyse

La pyrolyse chauffe la biomasse à une température variant entre 923 °C et 1073 °C, à une pression de 0.1 à 0.5 MPa et en l'absence d'air. La biomasse se transforme alors en huiles liquides, composées de résidus solides de charbon de bois et de composants gazeux[5]. Il existe deux formes de pyrolyse: la pyrolyse lente et la pyrolyse rapide. La pyrolyse lente n'est pas considérée comme un moyen efficace de production d'H<sub>2</sub>. La pyrolyse rapide s'effectue à une température supérieure de celle de la pyrolyse lente et permet ainsi une meilleure production d'H<sub>2</sub>.

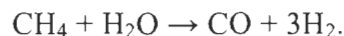
Les produits de la pyrolyse rapide peuvent être sous formes gazeuses, liquides ou solides [7] :

- Les produits gazeux comprennent les molécules H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub> et autres gaz, dépendamment du type de la biomasse;
- Les produits liquides comprennent les goudrons et les huiles qui restent sous une forme liquide à température ambiante ainsi que l'acétone, l'acide acétique, *etc.*;
- Les produits solides sont essentiellement composés de résidus carbonisés et du carbone pur ainsi que des matériaux inertes.

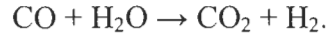
L'hydrogène peut être produit directement comme suit par pyrolyse rapide si la température et le temps de résidence sont adéquats :



Le méthane et d'autres hydrocarbures produits lors de la première réaction peuvent se transformer en H<sub>2</sub> par un procédé de reformage par vapeur :



Une réaction de conversion eau-gaz peut être utilisée pour convertir le CO en CO<sub>2</sub> et produire encore plus H<sub>2</sub> :



La Figure 1.1 illustre les différentes étapes de la gazéification de la biomasse par la pyrolyse.

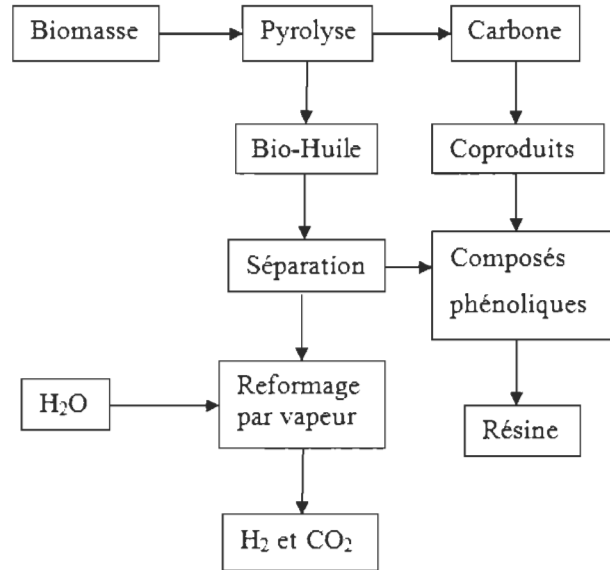
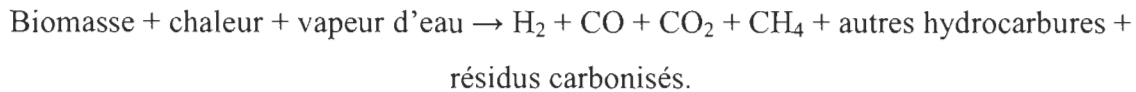


Figure 1.1 : Diagramme de production d'H<sub>2</sub> par pyrolyse, adapté de [5] et [8].

### 1.3 Gazéification conventionnelle

Un autre procédé thermochimique de conversion de la biomasse est la gazéification. Ce procédé s'effectue à des températures très élevées pouvant atteindre 1 200 °C. La conversion s'exprime comme suit [5] :



Contrairement à la pyrolyse, la gazéification s'effectue en présence d'oxygène (O<sub>2</sub>). Tout comme la pyrolyse, il est possible d'optimiser la production d'H<sub>2</sub> en utilisant le reformage par vapeur avec le méthane (CH<sub>4</sub>) et la conversion eau-gaz en utilisant le CO. Le procédé de la gazéification conventionnelle est limité pour la biomasse contenant un taux d'humidité inférieur à 35 % [9]. Un autre problème qui survient lors de la

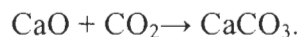
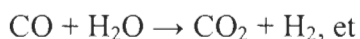
gazéification est la liquéfaction du carbone qui s'étend sur les parois du réacteur. Une fois que ce carbone est refroidit, il se solidifie et colle sur les parois. Ce carbone ressemble à du goudron et s'avère être très difficile à enlever. En laissant cette résine sur les parois, cela aura pour effet de nuire à la réaction. L'enlèvement de cette résine constitue un travail ardu, répétitif et une perte de temps en considérant une opération continue du système[10].

Il est donc nécessaire de modifier la conception des réacteurs existants afin de contrer les problèmes reliés à la formation de résidus goudronnés à l'intérieur du réacteur. Il aurait lieu d'appliquer un traitement antiadhésif sur les parois internes du réacteur afin d'empêcher le carbone de s'y coller et facilitant ainsi le nettoyage.

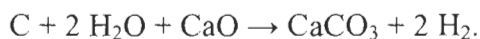
#### **1.4 Conversion de la biomasse en milieu supercritique**

Ces dernières années, une nouvelle méthode de gazéification a été utilisée et elle est nommée *Hydrogen Production by Reaction Integrated Novel Gasification*. Le concept fondamental de ce processus est l'intégration de la réaction des hydrocarbures avec l'eau, de la réaction eau-gaz et de l'absorption de CO<sub>2</sub> et d'autres polluants dans un seul réacteur. La productivité d'H<sub>2</sub> à partir de matières organiques avec de l'eau supercritique a été étudiée à des pressions se situant entre 12 et 105 MPa et des températures se situant entre 1146 et 1246 °C (873-973 K) en utilisant un autoclave[11].

On y retrouve les réactions suivantes :



La réaction qui résume ce processus peut s'exprimer ainsi :



Un des avantages de cette méthode est que la biomasse traitée peut avoir un taux

d'humidité supérieur à 35 % comparativement à la gazéification conventionnelle qui tolère un taux maximum de 35 %. La Figure 1.2 schématise cette méthode.

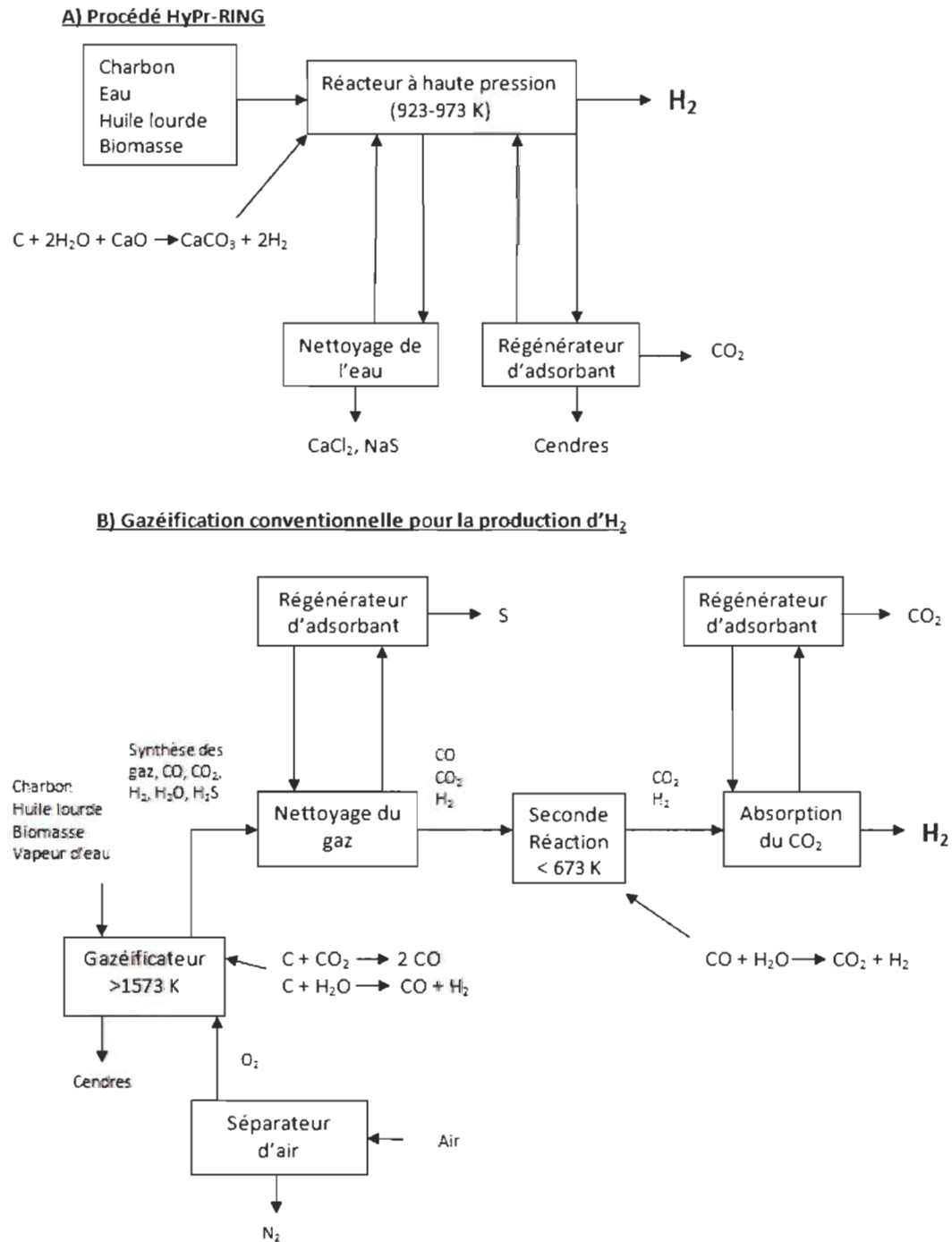


Figure 1.2 : Comparaison de la méthode conventionnelle de gazéification avec la méthode HyPr-RING[5].

## 1.5 Conversion thermochimique en milieu alcalin

Plusieurs auteurs [12-14] ont reporté une méthode innovatrice pour produire de l'H<sub>2</sub> pur sans CO et CO<sub>2</sub> en faisant réagir de la biomasse cellulosique, un oxyde de métal alcalin hydraté (NaOH), ainsi que de la vapeur d'eau à des températures relativement basses (200 °C – 400 °C) et à pression atmosphérique. La réaction principale de cette méthode s'écrit :



L'utilisation des catalyseurs de nickel (Ni), cobalt(Co), rhodium (Rh) ou ruthénium (Ru) supportés sur une céramique telle que l'oxyde d'aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) améliore la formation d'H<sub>2</sub>. Ces auteurs ont reporté une production totale d'H<sub>2</sub> avec ces catalyseurs de 62 % à presque 100 %, la balance étant du CH<sub>4</sub>. Ainsi, une tonne de cellulose peut produire jusqu'à 150 kg d'H<sub>2</sub>. Cette méthode a l'avantage de produire de l'H<sub>2</sub> de très haute pureté dans un réacteur unique et ce, en évitant toute production de gaz à effet de serre. Ce procédé se fait en mode discontinu (*batch*). Le carbone contenu dans la biomasse se retrouve sous forme solide (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qui peut être utilisé directement ou encore être convertit recyclé en NaOH via un caustificateur. De plus, le catalyseur peut facilement être récupéré. Effectivement, à titre d'information, le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), soit le produit solide de la réaction ciblée, est l'un des produits chimiques des plus importants dans l'industrie pour la production de verre, de savon, de médicaments, *etc.*[13]. Le Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> est donc un coproduit à valeur ajoutée pour la conversion de la biomasse en milieu alcalin facilité.

### 1.5.1 Energy Conversion Device

Une compagnie américaine, *Energy Conversion Device* (ECD) [15], a développé un procédé de gazéification de la biomasse similaire à la conversion thermochimique en milieu alcalin décrite ci-dessus. La compagnie nomme son procédé *base-facilitated reforming* (BFR) pour la production d'H<sub>2</sub> à partir de matière organique. Le réacteur est pressurisé et l'eau n'est pas injectée sous forme de vapeur mais est mélangée avec les



réactants. De plus, la compagnie utilise ses propres catalyseurs. Cela permet donc d'obtenir d'excellents résultats à des températures inférieures à 300 °C.

Ce procédé a plusieurs avantages par rapport aux procédés conventionnels existants de reformage par vapeur (*steam reforming* (SR)). Le processus a été démontré sur une variété de combustibles montrant un reformage à plus basse température que le reformage conventionnel (SR). Il offre un rendement élevé et la production d'un H<sub>2</sub> d'une grande pureté sans formation de CO et de CO<sub>2</sub>. Une variété de matières premières de biomasse (amidon, le bois, l'herbe) peut être réformée à des températures variant entre 200 °C et 300 °C. La Figure 1.3 schématise les procédés BFR et SR.

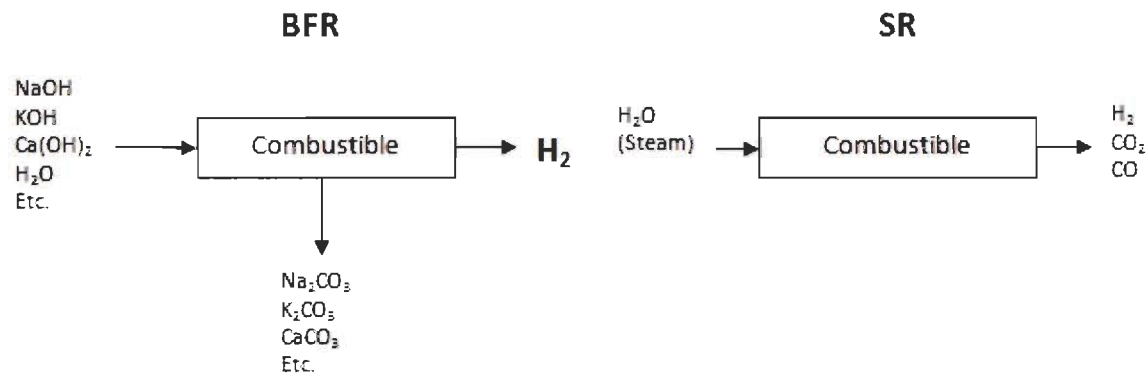


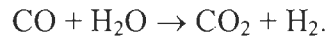
Figure 1.3 : Schémas décrivant les procédés BFR et de reformage conventionnel (SR) [16].

Les réactions chimiques associées avec le procédé BFR sont listées dans le Tableau 1.1 et sont comparées avec le procédé de reformage conventionnel (SR).

Tableau 1.1 : Réactions chimiques associées aux procédés BFR et SR [16].

<b>Methane (CH<sub>4</sub>)</b>
CH <sub>4</sub> + 2NaOH + H <sub>2</sub> O ↔ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 4H <sub>2</sub> (BFR)
CH <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O ↔ CO <sub>2</sub> + 4H <sub>2</sub> (SR)
<b>Methanol (CH<sub>3</sub>OH)</b>
CH <sub>3</sub> OH + 2NaOH ↔ Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> (BFR )
CH <sub>3</sub> OH + H <sub>2</sub> O ↔ CO <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub> (SR)
<b>Cellulose (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>n</sub></b>
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> + 12nNaOH + nH <sub>2</sub> O ↔ 6nNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 12nH <sub>2</sub> (BFR)
(C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> + 7nH <sub>2</sub> O ↔ 6nCO <sub>2</sub> + 12nH <sub>2</sub> (SR)

Dans le procédé BFR, l'H<sub>2</sub> est produit directement, contrairement au reformage conventionnel (SR) où la production d'H<sub>2</sub> se fait en plusieurs étapes et dans lequel le CO est produit à la première étape. Le CO réagit ensuite avec l'eau en deuxième phase en utilisant le processus *water gas-shift* (WGS) pour former du CO<sub>2</sub> et de l'H<sub>2</sub> selon la réaction chimique :



Généralement, l'H<sub>2</sub> est ensuite séparé avec l'aide du procédé *pressure swing absorption* (PSA). En plus d'être un procédé plus simple, le BFR fonctionne à des températures plus basses et nécessite donc un apport de chaleur moindre. Les réactions thermodynamiques sont plus favorables par rapport aux réactions conventionnelles SR comme le montre le Tableau 1.2. Dans ce tableau, les énergies de Gibbs des réactions BFR sont inférieures à celles des réactions SR, ce qui entraîne des températures d'opérations plus basses.

Tableau 1.2 : Énergie de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) et températures de réactions pour différents combustibles pour les procédés BFR et SR [16].

Combustible	$\Delta G^0$ (Kcal/mol)	Température de réaction (°C)
CH <sub>4</sub> (SR)	+31.2	900
CH <sub>4</sub> (BFR)	+0.55	300
CH <sub>3</sub> OH (SR)	+2.2	350
CH <sub>3</sub> OH (BFR)	-28.5	120
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (SR)	+23.3	800
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH (BFR)	-38.3	130
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (SR)	-8.2	900
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub> (BFR)	-192	220

Les résultats d'ECD montrent que le reformage de la biomasse solide utilisant le procédé BFR est plus favorable. La Figure 1.4 montre les résultats à différentes températures avec de la sciure de bois. Des rendements de conversion d'H<sub>2</sub> variant entre 50-60 % sont obtenus avec une pureté d'environ 99 %, le CH<sub>4</sub> est l'autre gaz présent dans le mélange gazeux. À plus haute température, l'efficacité de conversion se rapproche de 100 % [16].

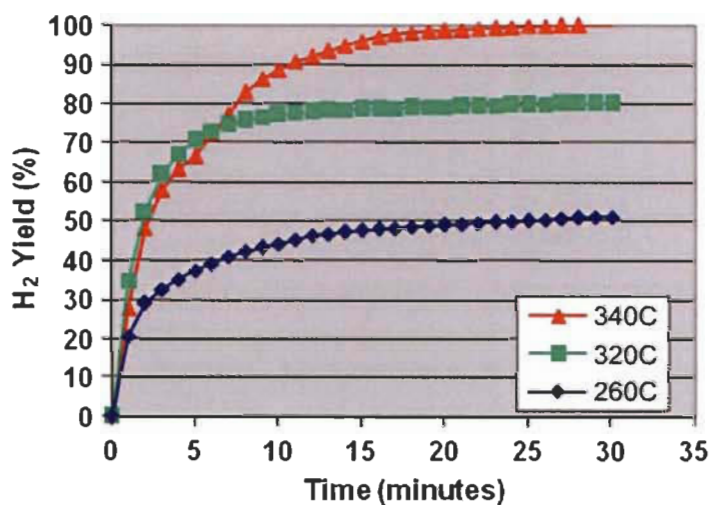


Figure 1.4 : Rendement de conversion d'H<sub>2</sub> de la sciure de bois pour différentes températures [16].

ECD a aussi fait des mesures séparées de gazéification par le procédé BFR sur de la cellulose (en poudre, d'une grosseur de 20 microns provenant de chez Sigma), l'hémicellulose (du xylane, un composé principal de l'hémicellulose provenant de chez Sigma) et la lignine (de l'organosolve de chez Aldrich) tout en utilisant le procédé BFR. La Figure 1.5 montre les résultats obtenus pour une production d' $H_2$  à une température de 340 °C, un temps de résidence variant entre 5 et 20 minutes avec un rendement près de 100 % [16].

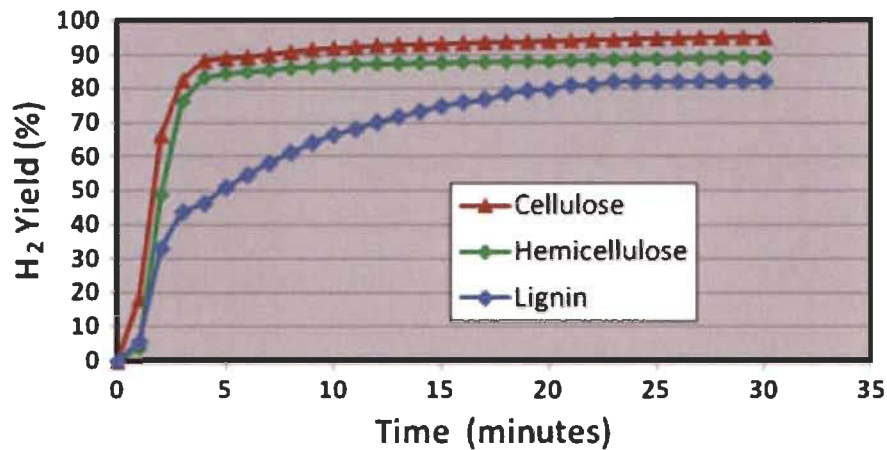


Figure 1.5 : Conversion des différents composants de la biomasse par le procédé BFR à une température de 340 °C [16].

La compagnie ECD a fait des tests sur différentes matières premières, des restants de tables, du papier, du bois et de l'herbe et des feuilles. Tous ces entrants sont convertis pour produire de l' $H_2$  à une température de 260 °C et présente un rendement de l'ordre de 50-60 % comme l'indique la Figure 1.6 [16].

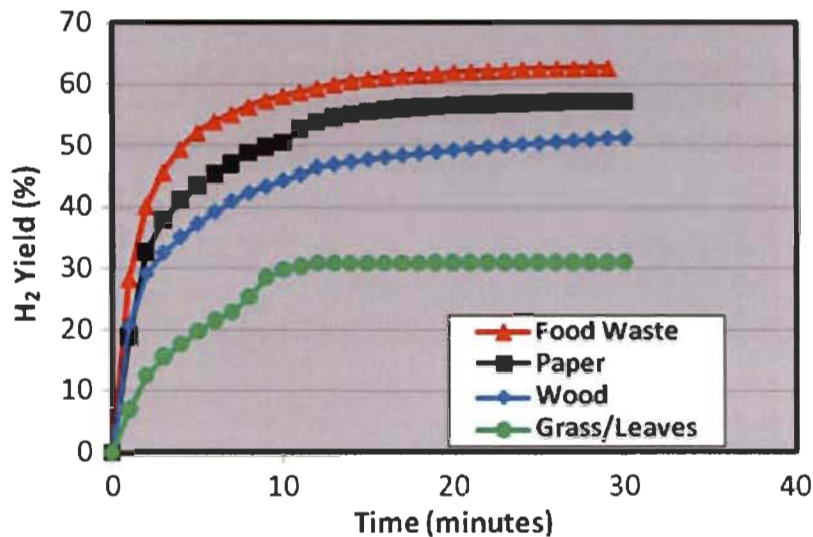


Figure 1.6 : Rendement de la conversion de différentes substances pour produire de l' $H_2$  à une température de 260 °C dans un seul réacteur [16].

Les travaux de la compagnie ECD sont bien avancés, cependant l'entreprise n'utilise pas encore le plein potentiel de ce procédé. Effectivement, il y aurait lieu de diminuer davantage la température de réaction et surtout le temps de rétention pour réduire le coût du procédé. Également, il y n'y a pas d'informations sur le catalyseur utilisé. Il y aurait peut-être avantage à utiliser un catalyseur plus adéquat pour la réaction ciblée, ce qui diminuerait la température et le temps de rétention. Enfin, dans un contexte de bioraffinage forestier en région, il y aurait lieu de travailler avec des biomasses résiduelles et non seulement de la biomasse fraîche comme la compagnie ECD fait actuellement.

## Chapitre 2 : But et objectifs

Selon la revue littérature, un des principaux problèmes de la gazéification conventionnelle pour produire de l'hydrogène ( $H_2$ ) est une production importante de dioxyde de carbone ( $CO_2$ ) et de monoxyde de carbone (CO). Un autre problème est le coût de capitalisation important relié au fait que les gazéificateurs conventionnels demandent l'emploi de deux réacteurs. Le premier réacteur convertit la biomasse en  $H_2$ ,  $CO_2$  et CO à des températures de 1000 à 1500 °C. Le deuxième réacteur convertit le CO en  $CO_2$  et  $H_2$  par le procédé *water gas-shift reaction* opérant à 400 °C. Finalement, on obtient de l' $H_2$  avec environ 50 % de  $CO_2$ , que l'on purifie avec un système de *pressure swing absorption*. Les fortes températures de ces procédés peuvent potentiellement engendrer des coûts d'opération et une consommation énergétique importante.

En revanche, la conversion thermochimique de la biomasse facilitée en milieu alcalin pour produire de l' $H_2$  peut être réalisée à plus basse température sans générer de CO et  $CO_2$  ou de produit solide toxique. Mieux encore, la conversion thermochimique de la biomasse en milieu alcalin génère un coproduit à valeur ajoutée en une seule étape, soit le  $Na_2CO_3$ . L'étape de nettoyage des gaz produits n'est pas nécessaire et diminue ainsi le coût d'opération. Ce type de conversion thermochimique s'effectue à une température inférieure à 300 °C, à pression atmosphérique et aucune étape de séchage n'est requise pour la biomasse comportant un taux d'humidité trop élevé. Ainsi, la conversion thermochimique de la biomasse en milieu alcalin a le potentiel de se démarquer des autres procédés thermiques de production d' $H_2$ .

Le but du projet vise à étudier cette technique innovatrice et efficace pour convertir la biomasse forestière en  $H_2$ . Le but ultime de la production d' $H_2$  n'est pas seulement de générer un combustible qui pourrait éventuellement remplacer les combustibles fossiles, mais aussi de maîtriser un procédé écologique (sans émission de gaz à effet de serre) permettant de rehausser la qualité des produits fabriqués à partir d' $H_2$  et d'obtenir du même coup des coproduits profitables. La conversion thermochimique de la biomasse facilitée en milieu alcalin est à ses débuts, il y a encore des paramètres et des phénomènes

qui demeurent inexplorés. Une technologie permettant la production d'H<sub>2</sub> à une pureté de plus de 99 %, nécessitant aucun système de nettoyage et s'effectuant en une étape unique, doit être bien maîtrisée à basse température et à pression ambiante. La conversion de la cellulose en milieu alcalin pour l'obtention d'H<sub>2</sub> est représentée selon la réaction suivante :



Avec un choix adéquat du catalyseur (efficace et de coût moindre) et des paramètres d'opération (stœchiométrie, température, temps de résidence), cette réaction peut générer théoriquement 100 % d'H<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Le carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) peut éventuellement être régénéré en hydroxyde de sodium (NaOH) et devenir un coproduit profitable.

Les objectifs de ce travail sont :

- 1) Étudier le comportement de la réaction en milieu facilitée, avec un catalyseur adéquat, pour produire l'hydrogène à une température inférieure à 300 °C;
- 2) Concevoir un réacteur et réaliser un banc d'essai de conversion thermochimique et mesurer les paramètres physiques (pressions, températures, temps de résidence) pour établir des relations avec la quantité d'hydrogène produite.

L'originalité de ce travail réside dans la production d'H<sub>2</sub> à des températures de réaction plus basse que les travaux répertoriés dans la littérature scientifique. Également, une nouvelle configuration de réacteur est utilisée pour ce type de conversion alors que des biomasses résiduelles sont utilisées. Ces travaux contribueront aux connaissances sur la conversion de la biomasse en H<sub>2</sub> et proposera un procédé écologique, sans émission de CO et CO<sub>2</sub>, et potentiellement économique en raison des plus faibles coûts d'opération et de l'obtention d'un coproduit d'intérêt commercial.

## Chapitre 3 : Matériel et méthodes

Ce chapitre présente les quantités de réactifs utilisés lors des réactions ainsi que les produits qui devraient se créer théoriquement. L'origine et les caractéristiques des réactifs sont mentionnées. Le choix du catalyseur est expliqué ainsi que d'autres catalyseurs pouvant être utilisés pour la réaction. La description du premier montage est décrite en précisant les problèmes rencontrés ainsi que les modifications apportées pour concevoir le second montage. Les coûts reliés à la conception du banc d'essai y sont également présentés.

### 3.1 Stœchiométrie de la réaction

Dans ce projet, la matière cellulosique est mise en présence de soude et d'eau pour ensuite chauffer le mélange en absence ou en présence de catalyseurs. La réaction chimique sans catalyseur est la suivante :



Toutes les manipulations ont été faites avec un mélange initial de résidus cellulosiques ( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ , voir Section 3.2.1), de NaOH (Sigma-Aldrich) d'une molarité de 10 mol/L, d'eau distillée ( $\text{H}_2\text{O}$ ), et d'un catalyseur de nickel supporté par de l'aluminium et du silicium (Ni/Al-Si) (Sigma-Aldrich, no. de catalogue : 208779-100G). Les quantités des réactifs sont:

- $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ : 15.0 g
- NaOH : 44.4 g
- Ni/Al-Si : 6.0 g
- $\text{H}_2\text{O}$ : 113.0 mL

Une fois le mélange introduit dans le réacteur scellé, il est purgé avec de l'argon (un grade de 4.8, pureté minimum de 99.998 %) afin de retirer l'air et obtenir une atmosphère inerte. Cette purge est répétée de 3 à 4 fois.

Selon les calculs théoriques, les quantités d' $\text{H}_2$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  qui seraient obtenues sont



les suivantes:

- $\text{H}_2$ : 2.24 g
- $\text{Na}_2\text{CO}_3$ : 58.83 g

## 3.2 Description des réactifs et des produits

### 3.2.1 Cellulose

La cellulose utilisée a été fournie par le Centre Intégré en Pâtes et Papiers de l'Université du Québec à Trois-Rivières. La cellulose avait la forme de feuille de pâtes communément appelée «feuille de buvard» dans laquelle la cellulose est présente à 99 %. Le 1 % restant contient des impuretés et des traces de lignine. Afin d'augmenter l'efficacité de la réaction, la feuille est broyée dans un déchiqueteur CEBM9 de Corporate Express (Montréal, Canada).

### 3.2.2 Catalyseur

Pour augmenter la production d' $\text{H}_2$  en diminuant la sévérité du traitement (en termes de température et de temps de résidence), l'utilisation d'un catalyseur est de mise. Les catalyseurs peuvent être à base de métaux précieux (Rh, Ru, Pt ou Pd) ou des métaux de transition (Ni, Co, Fe ou Cu) supporté par du  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La Figure 3.1 montre le taux de production d' $\text{H}_2$  et de  $\text{CH}_4$  en fonction du temps de résidence en présence de différents catalyseurs à base de métaux de transition (Ni, Co, Fe ou Cu) supportés par du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans un mélange de  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$  et de NaOH en présence de vapeur d'eau, pour des températures variant entre 100 °C à 500 °C (373 à 773 K)[14]. Le mélange est composé de 0.18 g de catalyseur pour 0.45 g de cellulose. La Figure 3.2 montre le taux de production d' $\text{H}_2$  et de  $\text{CH}_4$  en fonction du temps de résidence en présence de catalyseurs à base de métaux précieux (Rh, Ru, Pt ou Pd) supportés par du  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour un même mélange et pour les mêmes températures[14]. Selon les Figures 3.1 et 3.2, les catalyseurs les plus intéressants sont le Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  et le Rh/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il a été convenu de choisir le Ni/  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour ce travail, d'une part à cause de son coût inférieur et

d'autre part puisqu' il est un catalyseur prometteur pour des réactions répétées avec un rendement de production  $H_2$  près de 100 %.

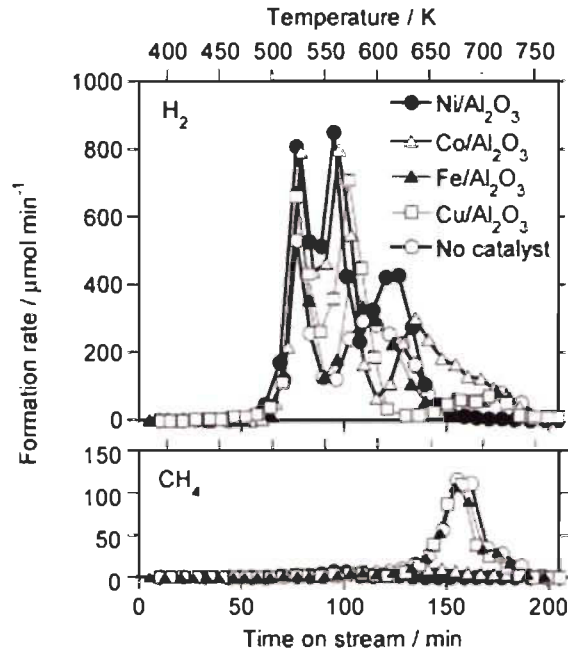


Figure 3.1 : Formation d' $H_2$  à partir de cellulose mélangé avec du NaOH et de l'eau avec différents catalyseurs supporté par du  $Al_2O_3$  [14].

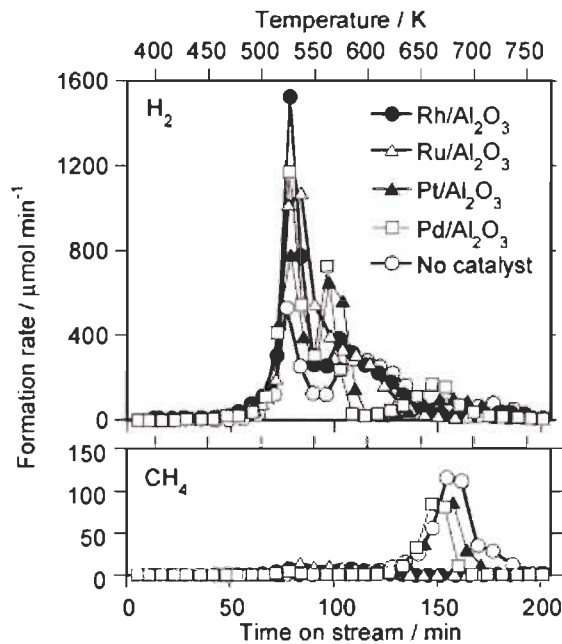


Figure 3.2 : Formation d' $H_2$  et de  $CH_4$  à partir de cellulose mélangé avec du NaOH et de l'eau avec différents métaux précieux supporté par du  $Al_2O_3$  [14].

### 3.2.3 Hydroxyde de sodium

Le rôle de l'hydroxyde de sodium (NaOH) en tant que promoteur dans la production d' $H_2$  dans une gazéification hydro-thermique a été étudié par Onwudili *et al.*[17]. Les expériences ont été effectuées dans un réacteur avec du glucose en présence de NaOH à une température de 200 °C. Sans hydroxyde de sodium, la décomposition du glucose produit principalement du  $CO_2$ , de l'eau et des résidus goudronnés. Le taux de production de l' $H_2$  à partir de la biomasse suit l'ordre suivante : glucose > cellulose > l'amidon > paille de riz > patate > balle de riz. Le NaOH est donc important et c'est pourquoi il est l'un des réactifs utilisés dans le travail.

### 3.2.4 Analyse

Des mesures de patrons de diffraction à rayons-X sur poudre sont faites pour caractériser les sous-produits solides de la réaction. Ces mesures furent prises avec un diffractomètre Bruker D8 FOCUS utilisant le rayonnement Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1.54054 \text{ \AA}$ ) et une géométrie Thêta/2Thêta.

Les analyses des échantillons gazeux ont été réalisées avec un chromatographe en phase gazeuse. Le chromatographe est un micro GC 3000A provenant de chez Agilent Technologies et équipé de 2 cartouches. La première, une cartouche de type Plot U, modèle 8m Plot U fixed. Elle analyse le dioxyde de carbone ( $CO_2$ ), l'éthylène ( $C_2H_4$ ), l'éthane ( $C_2H_6$ ) et l'acétylène ( $C_2H_2$ ). La seconde cartouche est de type Molsieve avec back flush, modèle 8m OV1 qui permet d'analyser l'hydrogène ( $H_2$ ), l'oxygène ( $O_2$ ), l'azote ( $N_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ) et le monoxyde de carbone (CO). L'instrument utilise des modules intégrés, chacun étant constitués d'un injecteur, d'une colonne, d'un système de contrôle des débits et des effluents et d'un détecteur à thermo-conductivité. Les gaz qui nous intéressent sont l' $H_2$ ,  $CO_2$  et CO car ils sont susceptibles d'être produits lors de la réaction. Le gaz porteur est de l'Argon. La communication avec le micro GC s'effectue à distance par le réseau local Internet. Le traitement des données se fait par le logiciel Cerity QA-QC analyse chimique d'Agilent Technologies.

### 3.3 Montage

Le schéma de la Figure 3.3 représente le premier montage utilisé lors des expériences. Signalons qu'au cours des expériences, il y a eu des modifications apportées au montage. Ces modifications sont décrites dans les prochaines sections.

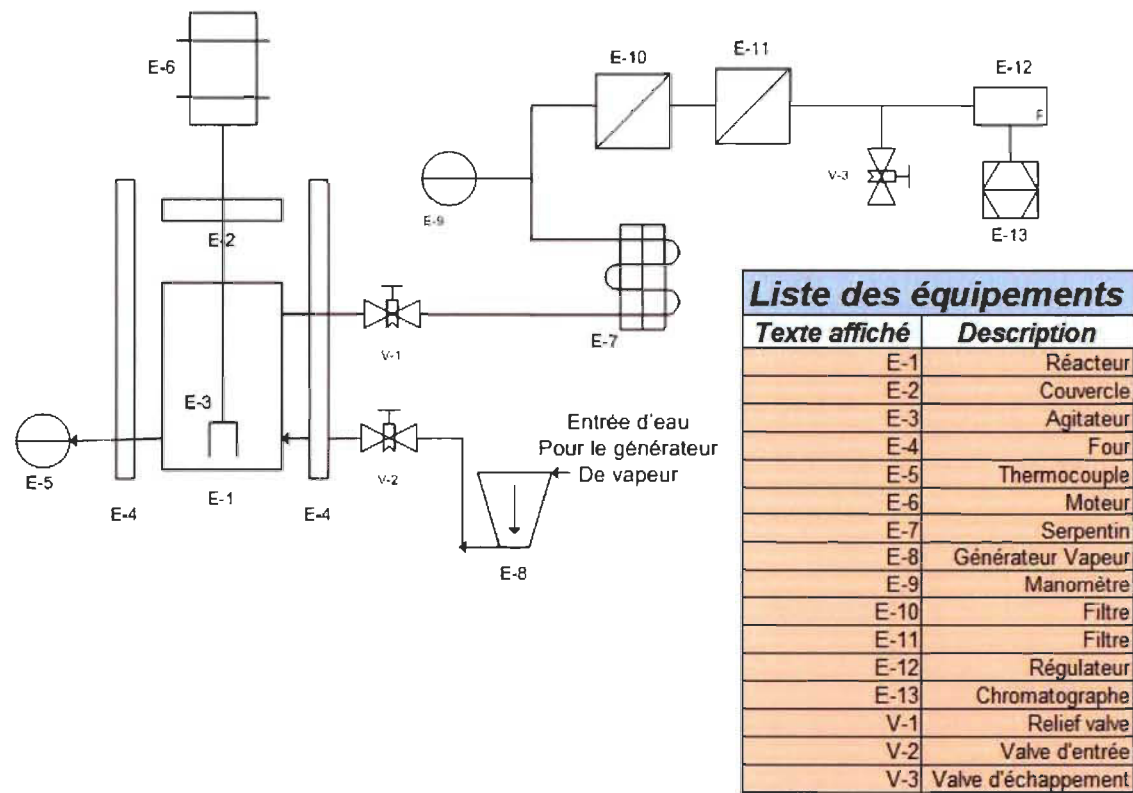


Figure 3.3 : Schéma représentatif du système expérimental.

#### 3.3.1 Premier montage

Le réacteur est un cylindre en acier inoxydable 316 d'une longueur de 22.86 cm (9 pouces), un diamètre extérieur de 10.16 cm (4 pouces) et d'une épaisseur de 0.57 cm (0.225 pouce). À une extrémité, le cylindre est fermé par un bouchon soudé d'une épaisseur d'environ 0.64 cm (0.25 pouce), ce qui représente le fond du réacteur. Un traitement antiadhésif d'électro-polissage est appliqué aux parois internes du réacteur pour contrer les problèmes de résidus goudronnés. Il s'agit de faire tremper le réacteur

dans une solution constituée d'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), d'acide phosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) et d'eau sur une certaine période de temps. Ensuite, faire une électrolyse en se servant du réacteur comme une électrode. Le résultat permet d'obtenir un beau fini de surface anticorrosif avec aucune concentration de contrainte par polissage électrolytique [18]. À l'extrémité où l'entrée de la biomasse se situe, le couvercle est en 2 morceaux. Ce dernier est en fait constitué de 2 brides. Une est soudée sur le cylindre alors que la seconde vient se fixer au-dessus avec l'aide de 16 boulons et écrous. Un joint d'étanchéité en acier inoxydable se trouve entre les 2 brides. Sur la bride supérieure, un orifice est percé pour permettre l'insertion d'un arbre. L'arbre d'une grosseur de 1.59 cm (0.625 pouce) permet de mélanger les réactifs. Des joints d'étanchéité de dimensions 1.59 x 3.49 x 0.64 cm (0.625 x 1.375 x 0.25 pce) en inconel proviennent de la compagnie Kinecor (Trois-Rivières, QC). Avec l'aide d'une union, l'arbre rejoint un moteur Omnidrive DC504 d'une force de 1 HP. Un variateur de vitesse (Penta Power) est attaché au moteur pour contrôler la vitesse de rotation.

Sur les parois, il y a 3 perçages enlignés verticalement. Le premier perçage se situe à 2.54 cm (1 pouce) du bas, ce qui représente l'entrée de la vapeur d'eau. Le transfert de la vapeur dans le réacteur se fait par l'intermédiaire d'un raccord à compression de type Swagelok d'une grosseur de 0.64 cm (0.25 pouce). Un second de même dimension est situé à 5.08 cm (2 pouces) du bas permet l'insertion d'un thermocouple. Un réducteur, permettant de passer à un terminal standard à un terminal de type J, est nécessaire pour le connecter avec un thermocouple Digi-Sense de Cole-Parmer (Montréal, QC). Le troisième est situé à 13.97 cm (5.5 pouces) au-dessus de ce dernier. Dans ce perçage un raccord de type Swagelok y est inséré d'une grandeur de 0.64 cm (0.25 pouce) pour permettre à l' $\text{H}_2$  de se diriger vers les filtres et la chromatographe. Cette sortie est munie d'une valve à échappement contrôlée réglée à 100 psig. La Figure 3.4 montre une photographie du réacteur.



**Figure 3.4 : Premier réacteur.**

La valve à échappement contrôlé est liée avec un tuyau flexible qui rejoint un serpentin de refroidissement. Le serpentin permet de refroidir le gaz sortant avant que ce dernier pénètre dans les filtres et le chromatographe. Le serpentin est refroidit par convection forcée avec l'aide d'un ventilateur de marque Dayton, d'une vitesse de rotation de 3100 RPM et d'une puissance de 238 CFM.

Le gaz refroidit se dirige vers les filtres. Les 2 filtres présents sur le montage sont de marque Vanair. Le premier est un filtre coalescent modèle FL3 qui élimine les gouttelettes d'eau pouvant rester ainsi que toute autre saleté qui pourrait s'y rendre. Le second est un filtre à dessicatif de modèle D3 qui permet de réduire l'humidité relative du gaz avant de pénétrer dans le chromatographe. L'humidité dissout les pastilles « Dry-O-Lite » pour en faire un liquide visqueux qui se dépose au fond du boîtier du filtre. On doit ajouter des pastilles et purger le liquide périodiquement.

La canalisation entre les filtres et le chromatographe est munie d'une valve de type Swagelok. Cette valve a pour fonction de purger le gaz produit avant de l'analyser dans le but d'obtenir une vaste gamme d'échantillonnage et d'assurer la production constante d' $H_2$  dans le réacteur. La canalisation ainsi que le serpentin du montage est faite en tuyau

Swagelok de diamètre 0.64 cm (0.25 pouce).

Finalement, le montage est connecté au chromatographe. Juste avant que le gaz pénètre dans le chromatographe pour analyse, on retrouve un régulateur de pression variant entre 0 et 300 psig de marque Agilent Technologies. La pression d'entrée recommandée dans le chromatographe varie entre 40 psig et 50 psig.

La source de chaleur utilisée pour chauffer le réacteur est un élément chauffant circulaire de marque Watlow recouvert d'une gaine en fibre de céramique. Son diamètre interne est de 15.24 cm (6 pouces), une hauteur de 38.10 cm (15 pouces), d'un diamètre externe de 25.40 cm (10 pouces) et une puissance de 1500 W.

Les premières manipulations ont été faites avec l'injection de vapeur d'eau. L'eau était injectée sous forme de vapeur dans le système. Un générateur de vapeur de marque *Sussman*, d'une puissance de 9 kW était utilisé à cette fin. La Figure 3.5 présente une photographie du montage.



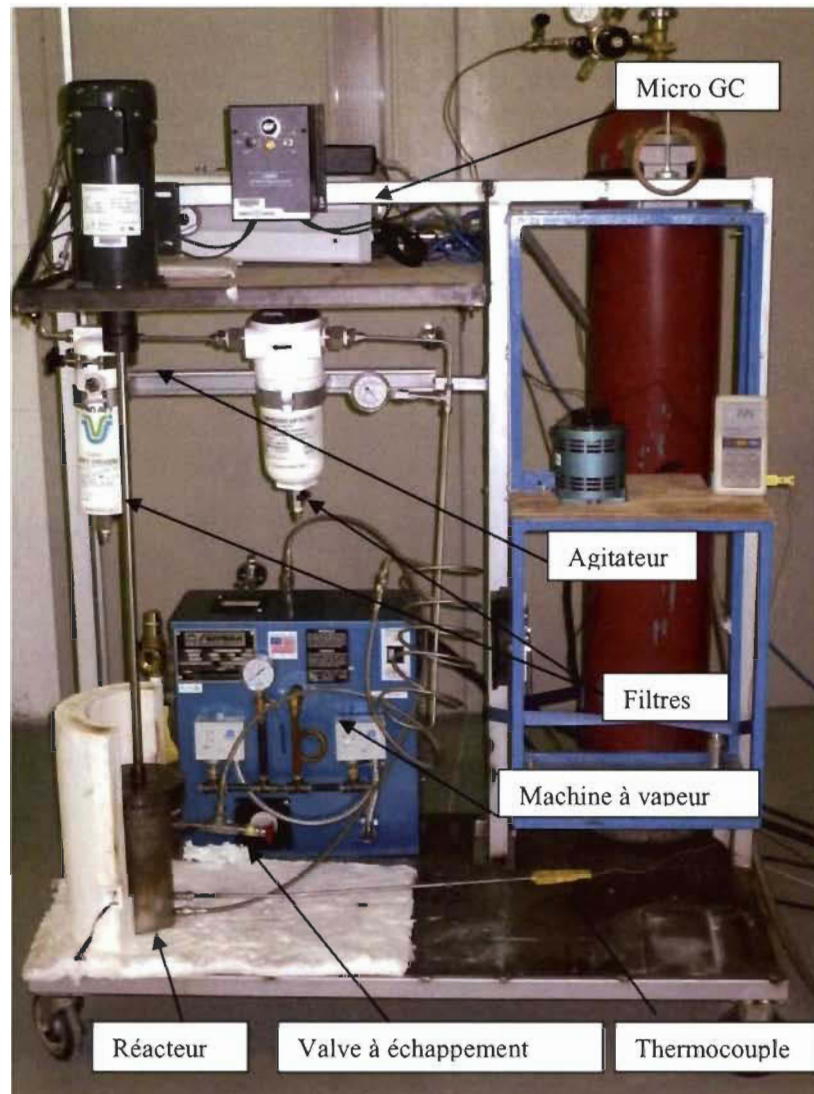


Figure 3.5 : Premier montage expérimental.

### 3.3.2 Problèmes rencontrés avec le premier montage

Les problèmes rencontrés avec le premier montage étaient des problèmes de fuites causées au niveau du joint d'étanchéité de l'arbre de l'agitateur. Les joints d'étanchéité doivent supporter une température d'au moins 300 °C, une pression d'environ 500 psig et une vitesse de rotation de l'arbre de 100 révolutions par minute (rpm). Les premiers joints utilisés étaient des rondelles de marque Garlock, style 1303-FEP DFBV ayant un



diamètre intérieur de 1.59 cm (0.625 pouce), diamètre extérieur de 3.49 cm (1.375 pouces) et d'une épaisseur de 0.64 cm (0.25 pouce). Ces rondelles sont faites à base d'inconel, un produit dérivé du nickel. Avec le temps, les joints se détérioraient et les filaments de nickel frottaient sur l'arbre de rotation et l'endommageaient, créant ainsi des fuites. De plus, ces joints n'étaient utilisables que pour une seule manipulation.

Un problème de conception est également à l'origine des fuites. L'endroit où les joints d'étanchéité sont insérés était à l'intérieur du réacteur. D'une part, les gaz produits pouvaient abîmer les joints d'étanchéité. D'autre part, ces rondelles doivent être sur pression et un poussoir doit exercer sur elles une force en continu. Avec la chaleur et la rotation de l'arbre, ces rondelles se dilatent et nécessitent un serrage. Les vis de serrage étant à l'intérieur, il était impossible lors des manipulations d'assurer une bonne étanchéité. De plus, l'arbre de l'agitateur d'une longueur de 60.96 cm (24pouces) était trop long. Plus l'arbre est long, plus grand est le déphasage et par conséquent, il endommage davantage les rondelles d'étanchéité. La Figure 3.6 montre une photographie comparant un joint d'étanchéité neuf et un joint usagé.

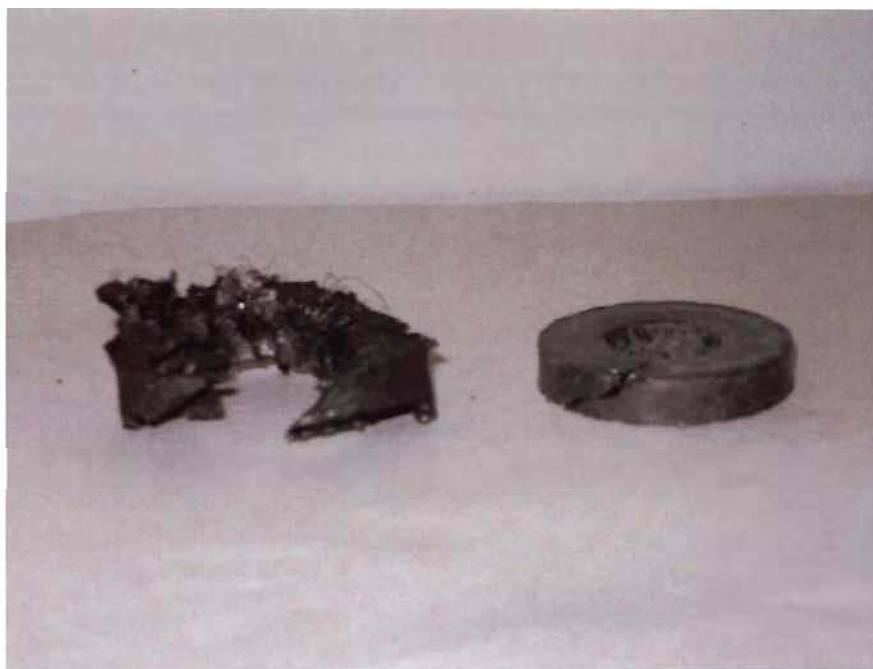


Figure 3.6 : Joint d'étanchéité Garlock, joint usagé à gauche et joint neuf à droite.

### 3.3.3 Deuxième montage

Des modifications ont été apportées au point de vue du montage et d'autres sur le réacteur pour s'assurer d'une bonne étanchéité au niveau de l'arbre de l'agitateur.

Un premier changement consistait à retirer la valve à échappement contrôlé. Le but était maintenant de laisser la pression monter pour voir l'évolution de la production d' $H_2$ . Comme la pression stagnait, cela signifiait la fin de la production d' $H_2$ . L'installation d'un contrôleur PID fut nécessaire pour maintenir la température d'opération relativement stable. Puis, un second changement a été apporté au niveau du générateur de vapeur. La quantité d'eau nécessaire était minime et il était impossible de connaître et contrôler la quantité d'eau à injecter avec le générateur. Un débitmètre aurait été nécessaire afin de contrôler la quantité nécessaire. Le générateur n'a plus été utilisé et l'eau a été incorporée directement au mélange initial par la suite.

Des modifications au niveau du réacteur ont été apportées. Une nouvelle boîte de

rembourrage pour les cordons a été fabriquée pour améliorer l'étanchéité au niveau de l'arbre de rotation. Un nouvel orifice a été fait pour permettre l'insertion de la matière dans le réacteur. Deux fixations ont été ajoutées pour fixer le réacteur au sol. Une plaque d'alignement permettant d'aligner l'arbre au centre du réacteur a été installée. Enfin, l'arbre de l'agitateur a été raccourci d'une longueur de 38.10 cm (15 pouces) (voir dessin technique en annexe).

Les nouveaux joints d'étanchéité sont des cordons de rembourrage de style Graphmax, en forme carrée, faits à partir de polymère qui résiste à de hautes températures, d'une grosseur de 0.64 cm (0.25 pouce) de marque Chesterton. Trois rangs d'épaisseur doivent être enroulés autour de l'arbre afin d'assurer une bonne étanchéité.

La boîte de rembourrage (*stuffing box*) a dû être modifiée également. Elle se situe maintenant à l'extérieur du réacteur, d'une hauteur de 4.76 cm (1.875 pouces) avec des murs de 1.27 cm (0.5 pouce) d'épaisseur. La grosseur de l'arbre a également été modifiée en passant de 0.95 cm (0.375 pouce) à 2.22 cm (0.875 pouce) afin d'assurer un meilleur contact des cordons autour de l'arbre. De plus, un étau a également été ajouté d'une longueur de 3.81 cm (1.5 pouces) pour assurer une pression uniforme sur les cordons avec l'aide de 2 vis.

La nouvelle entrée est en fait un raccord de type Swagelok de 2.22 cm (7/8 pouce) qui permet l'insertion de la cellulose, du NaOH, du catalyseur et de l'eau. Une fois le tout introduit, un bouchon est installé afin de s'assurer d'une bonne étanchéité. La Figure 3.7 montre une photographie du couvercle modifié.



**Figure 3.7 : Modification de la boîte d'étanchéité et installation d'un orifice d'insertion des réactifs.**

Pour ce qui est de la fixation au sol, deux petits boulons ont été soudés dans le bas tel qu'illustré à la Figure 3.8, à un angle de  $180^\circ$  l'un par rapport à l'autre. Ainsi, le réacteur demeure fixe lors de la mise en marche du système de mélange.



**Figure 3.8 : Fixations du réacteur.**

La plaque d'alignement est une plaque en acier inoxydable, insérée dans le fond du réacteur. Au centre, il y a un trou dans lequel l'extrémité de l'arbre de l'agitateur pénètre

afin de s'assurer de l'alignement de ce dernier. Cela a pour effet de diminuer les risques de déphasage de l'arbre et par le fait même, diminue l'usure des cordons d'étanchéité. La Figure 3.9 est une photo du réacteur modifié et la Figure 3.10 est celle du deuxième montage.



**Figure 3.9 : Réacteur modifié.**



Figure 3.10 : Deuxième montage.

### 3.3.4 Problèmes rencontrés avec le deuxième montage

Avec ces nouvelles modifications, de nouveaux problèmes sont apparus. D'abord, le moteur utilisé pour l'arbre de mélange n'était pas assez fort. Les joints d'étanchéité de 3 épaisseurs étaient serrés autour de l'arbre et le moteur n'avait pas la puissance suffisante pour le faire tourner. Avant d'investir davantage sur un moteur, des expériences ont été

faites sans agiter mécaniquement les réactifs et l'eau a été introduite au début de l'expérience sous forme liquide. Une autre modification au niveau des manipulations concernait l'introduction du NaOH sous forme aqueuse avec une molalité de 10 mol/L. La quantité d'eau à mélanger avec la  $C_6H_{10}O_5$ , le NaOH et le catalyseur est de 113 mL. Après un premier essai, la réaction fonctionnait très bien. Les manipulations ont été faites par la suite avec cette méthode et évitèrent d'investir de nouveau sur le montage. Il aurait été intéressant de voir le comportement de la réaction avec un système de mélange. Le système utilisé n'était pas adéquat pour mélanger les réactifs.

### **3.3.5 Coûts**

Certains accessoires utilisés pour le montage ont été récupérés sur d'autres montages inutilisés au centre de recherche. Le Tableau 3.1 liste les équipements, leur prix et leur fournisseur.

**Tableau 3.1 : Liste et prix des équipements.**

**Matériel commandé**

Quantité	Appareil	Prix	Fournisseurs	Commentaire
1	Valve a échappement contrôlé	227.86	Swagelok	SS-RL3S4-MO
1	Tuyaux avec traitement*	61.68	Métaux spécialisé + Inoxel	Dia ext: 4 pce, mur: 0.226 pce
1	Chromatographe	6154.20	Agilent Technologie	Remplacement d'un module: PLOT U/MS 5A backflush injector
1	Couvercle (ouvertes + fermées)	319.12	Varian	Pour pousser l'air vers le chromatographe
1	Sonde de thermocouple	40	Omega	Dia 0.25 pce, terminal standard, 2 pieds longueur
1	Raccord thermocouple	18.75	Omega	Dia 0.25 pce
1	Réducteur femelle-mâle	6.30	Omega	Passer du thermocouple standard à terminal J
1	Catalyseur	33.72	Alfa-Aesar	on silica/ alumina
1	NaOH	93.80	Alfa-Aesar	Solution basique
1	Gaz de calibration	254.05	Praxair	Gaz de calibration: 5% CO, 25% CO2, restant H2
1	Gaz de calibration universel	943.20	Agilent Technologie	Définir les courbes, stock # 5184-3541
1	Moteur	263	Moteurs électriques Laval	1 HP 1800RPM 90VDC 56C TEFC
1	Variateur Penta Power KBMD240D	186.33	Moteurs électriques Laval	115/230V-in 90/180VDC-out
1	Boîte graphmax	383.37	Chesterton	Boite GraphMax 0.375-bte de 2 lbs, bon pr plrs expériences
1	Joint étanchéité (coupling)	15.20	Kinecor	HYSCLO95-5/8, CL095-5/8, L095-5/8 3/16 KW
1	Bague	5.02	Kinecor	HYSJCIR095, JCIR095, ADD INSERT L095
1	Générateur vapeur d'eau	3160.76	Cole Parmer	# catalogue:07602-00, STEAM GENERATOR 9KW 208V

\*Pour ce qui est du traitement anti-adhésif, gracieuseté de monsieur Jean Barils, d'Inoxel

**Total                      12166.36 \$**

**Équipement disponible au laboratoire**

Quantité	Appareil	Prix	Fournisseurs	Commentaire
1	Vis de mélange	0	Atelier mécanique UQTR	Pièce machiner à l'atelier mécanique
2	Valves	0	Swagelok	Dia 0.25 pce, Stock IRH
1	Thermocouple de température	0	Cole-Parmer	Marque Digi-sense, Stock IRH
1	Raccord pressure transmitter	0	Swagelok	Dia 0.25 pce, stock IRH
1	Four	0	Watlow	# catalogue: VS_06J12S, stock IRH
1	Tuyaux acier inoxydable	0	Swagelok	Dia 0.25 pce, stock IRH
1	Régulateur PID	0	Omega	modèle CN7500
1	Chromatographe	0	Agilent Technologie	Micro Gc 3000, Stock IRH
2	Filtres à air	0	Van air system Inc	modèle #: F200-0100-1-B-MD-PD6 et # MD-4/sw, stock IRH



## Chapitre 4 : Résultats et discussion

Un total de treize manipulations (identifiées 1 à 13) a été réalisé. Les trois premières manipulations (1-3) montrent l'évolution de la production d'H<sub>2</sub> en fonction du temps. Les sept manipulations suivantes (4-10) ont été faites de manière à vérifier la production d'H<sub>2</sub> en fonction de la température. Les trois dernières manipulations (11-13) ont été faites avec respectivement des copeaux de bois, du carton ciré et des boues de désencrage. Elles ont été faites sur des plages de températures allant de 100 °C jusqu'à 317 °C.

L'apport de chaleur doit se faire dans un four cylindrique en périphérie du réacteur. Le problème avec le montage expérimental est que le réacteur (et les réactants qu'il contient) prend un certain temps pour passer de la température ambiante à une température de 300 °C (par exemple) et pour maintenir cette température constante. Bref, il était impossible d'insérer le réacteur à une température précise et de la maintenir relativement constante. Une fois la température de 300 °C atteinte, la réaction était en cours et avancée.

### *Explication de l'analyse des résultats*

Pour analyser la production d'hydrogène nous avons utilisé l'équation du Viriel [19] :

$$PV = nRT \left( 1 + \frac{n}{V} B + \left( \frac{n}{V} \right)^2 C + \dots \right), \quad (4.1)$$

où  $n$  est le nombre de moles,  $P$  est la pression interne exercée par l'hydrogène,  $T$  est la température d'opération,  $R$  est la constante universelle des gaz (8.314 J/ mol/K),  $V$  est le volume du réacteur (0.001460 m<sup>3</sup>),  $B$  et  $C$  sont les coefficients du Viriel pour l'hydrogène.

Les valeurs des coefficients  $B$  et  $C$  sont données pour une température variant entre -163°C et 127 °C [20]. Les manipulations ont été faites dans un écart de température variant entre 200 °C et 300 °C, il a donc été nécessaire d'extrapoler les coefficients pour ces températures. Pour ce faire, un graphique du coefficient  $B$  en fonction de la température a été tracé. Il est présenté à la Figure 4.1. Les valeurs des coefficients désirés ont été estimées à l'aide de la courbe de tendance. Le même principe a été appliqué pour le coefficient  $C$  (Figure 4.2).

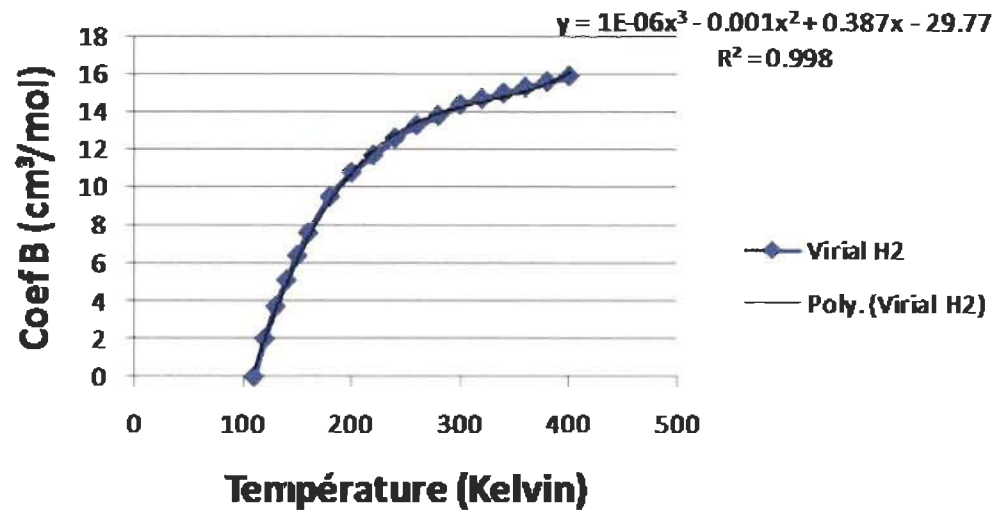


Figure 4.1 : Graphique pour le calcul du coefficient  $B$  du Viriel pour l' $H_2$ .

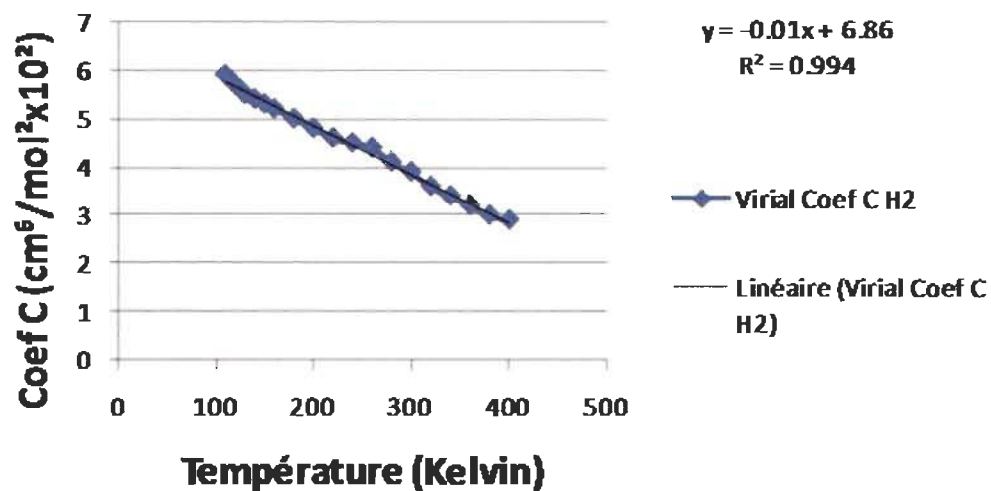


Figure 4.2 : Graphique le calcul du coefficient  $C$  du Viriel pour l' $H_2$ .

Pour connaître la pression exercée par l' $H_2$ , il faut soustraire celle exercée par l'Ar. Tout d'abord, il faut connaître le nombre de moles d'Ar présent initialement dans le réacteur à pression et température ambiante (avec l'aide de l'équation des gaz parfaits  $PV = nRT$ . Avec  $P = 101.3$  KPa et  $T = 25$  °C, on obtient  $n = 0.060$  mol). Connaissant le nombre de moles, il était possible de déterminer la pression exercée par l'Ar en fonction de la température avec son équation du Viriel. Cette pression obtenue a été soustraite de celle observée lors de la prise de données, ce qui a permis de mesurer la pression exercée par l' $H_2$ .

Un graphique de la pression exercée par l'Ar en fonction de la température est tracé à la Figure 4.3, ce qui donne une tendance linéaire. Pour chaque manipulation, on ajoute sur ce dernier graphique les pressions mesurées. On note alors que la production d'H<sub>2</sub> débute lorsque la tendance linéaire devient exponentielle.

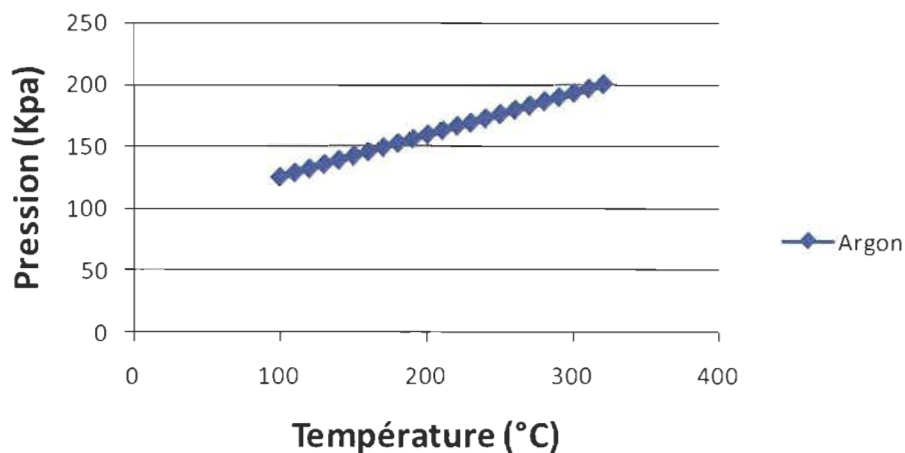


Figure 4.3 : Graphique de la pression exercée par l'argon présent dans le réacteur en fonction de la température.

La courbe de la Figure 4.3 apparaîtra sur tous les graphiques de la pression interne du réacteur en fonction de la température. Cette courbe-témoin permet de donner un support visuel au début de la production d'H<sub>2</sub>.

## 4.1 Manipulation 1

Lors de cette première manipulation, il a été difficile de maintenir la température car le banc d'essai n'est pas équipé d'un système de contrôle PID. C'est pourquoi les données sont prises sur un intervalle partant de 277 °C et allant jusqu'à 317 °C. La courbe de la Figure 4.4 donne un aperçu de l'évolution du gaz produit dans le réacteur (principalement de l'H<sub>2</sub>) en fonction du temps. Une purge a été faite lors de l'analyse de l'échantillon gazeux créant ainsi une baisse de pression. Suivant la loi des gaz parfaits, la pression joue une influence sur la température et sur le nombre de moles d'H<sub>2</sub> produites. L'erreur causée par la baisse est toutefois négligeable.

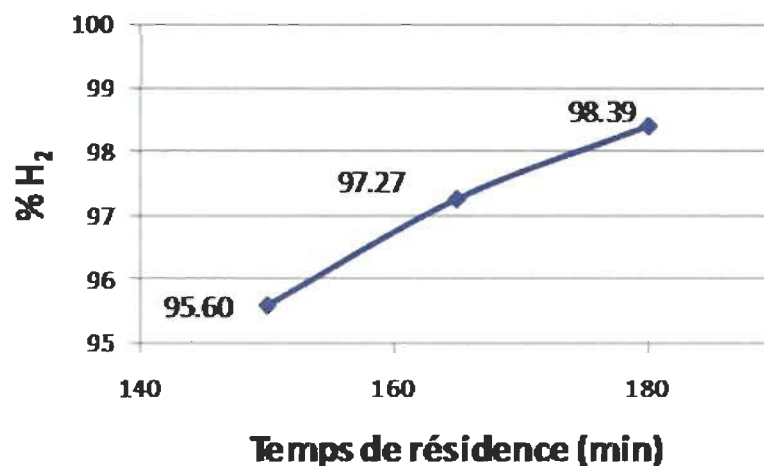


Figure 4.4 : Pourcentage d'H<sub>2</sub> produit en fonction du temps pour la Manipulation 1 ( $T= 277-317\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Le Tableau 4.1 et la Figure 4.5 présente les résultats d'analyse (Micro GC) du gaz produit. Il y a présence d'H<sub>2</sub> à 98.39 %, ce qui prouve que la réaction a eu lieu. 0.032 % du mélange est du CO<sub>2</sub> qui résulte d'une réaction incomplète du carbone avec le NaOH. Il y également présence de CH<sub>4</sub> qui est une phase intermédiaire de la réaction. Le CH<sub>4</sub> réagit normalement avec l'eau pour former de l'H<sub>2</sub> [7]. L'analyse montre la présence d'oxygène (0.48 %) et d'azote (0.98 %), ce qui indique que de l'air a demeuré dans le réacteur dû à une mauvaise purge.

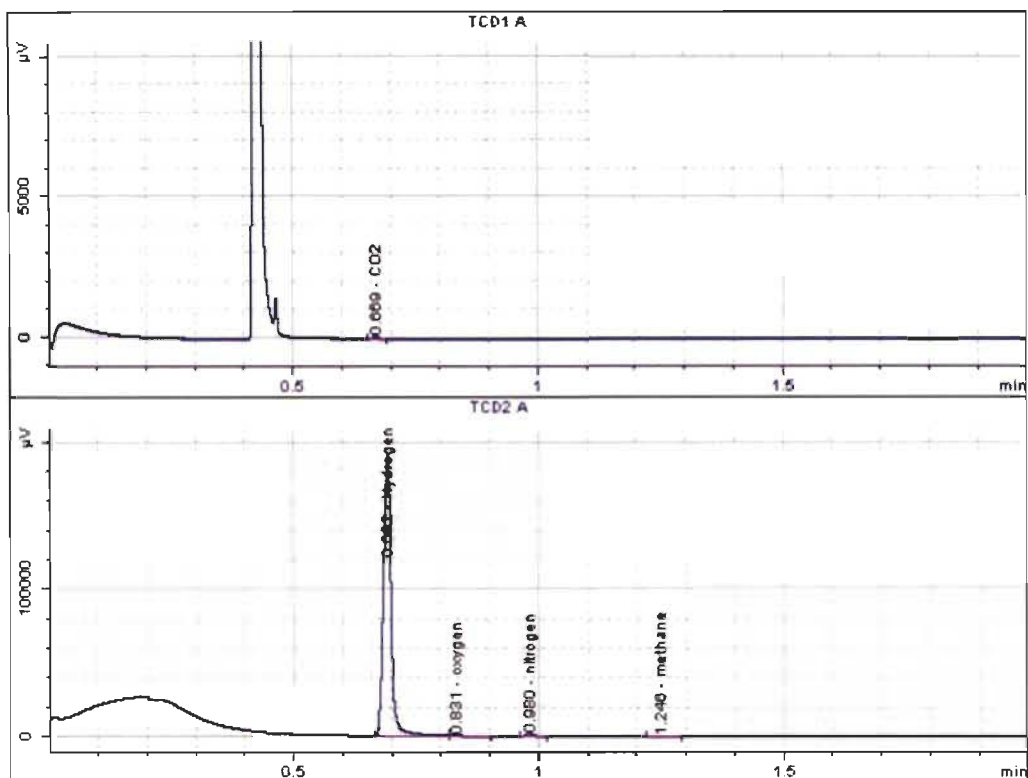


Figure 4.5 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 1.

Tableau 4.1 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 1.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	% Aire	Nom
1	0.669	PP	0.011	66.26998	0.03173	CO2
2	0.692	PV	0.017	2.0552e+005	98.38934	Hydrogen
2	0.831	VB	0.021	992.46868	0.47513	oxygen
2	0.980	PB	0.017	2051.60244	0.98217	nitrogen
2	1.246	PB	0.024	254.08009	0.12164	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

## 4.2 Manipulation 2

L'intervalle de température est similaire à celui précédemment utilisée. L'objectif est de vérifier l'impact du temps de résidence sur la quantité d' $\text{H}_2$  présent dans le mélange gazeux. La courbe de la Figure 4.6 donne un aperçu de l'évolution du gaz produit dans le réacteur en fonction du temps. À un temps de résidence de 180 min, le pourcentage d' $\text{H}_2$  est d'environ 98.4 %, comme dans le premier cas. En maintenant la température pendant

80 min, la présence d'H<sub>2</sub> était de 99.68 %.

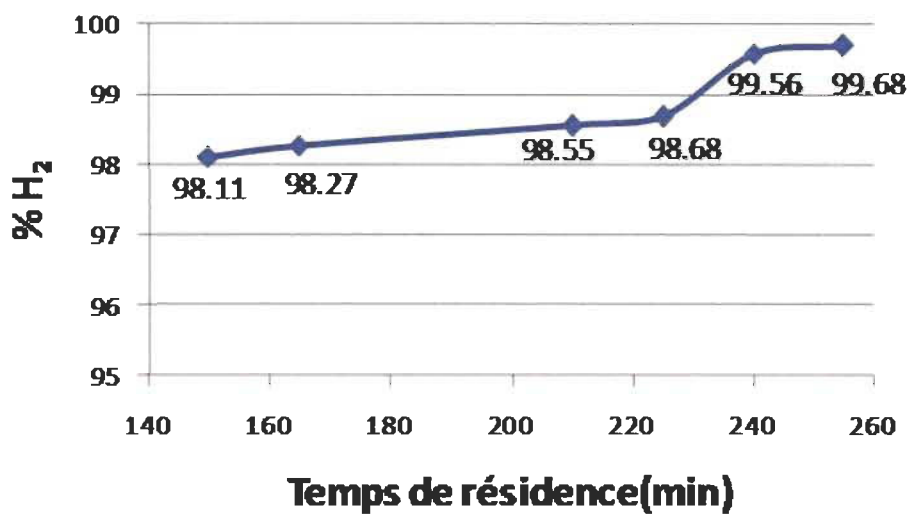


Figure 4.6 : Pourcentage d'H<sub>2</sub> produit en fonction du temps pour la Manipulation 2 ( $T = 255-311$  °C).

La Figure 4.7 et le Tableau 4.2 présentent les résultats de l'analyse des données du micro GC.

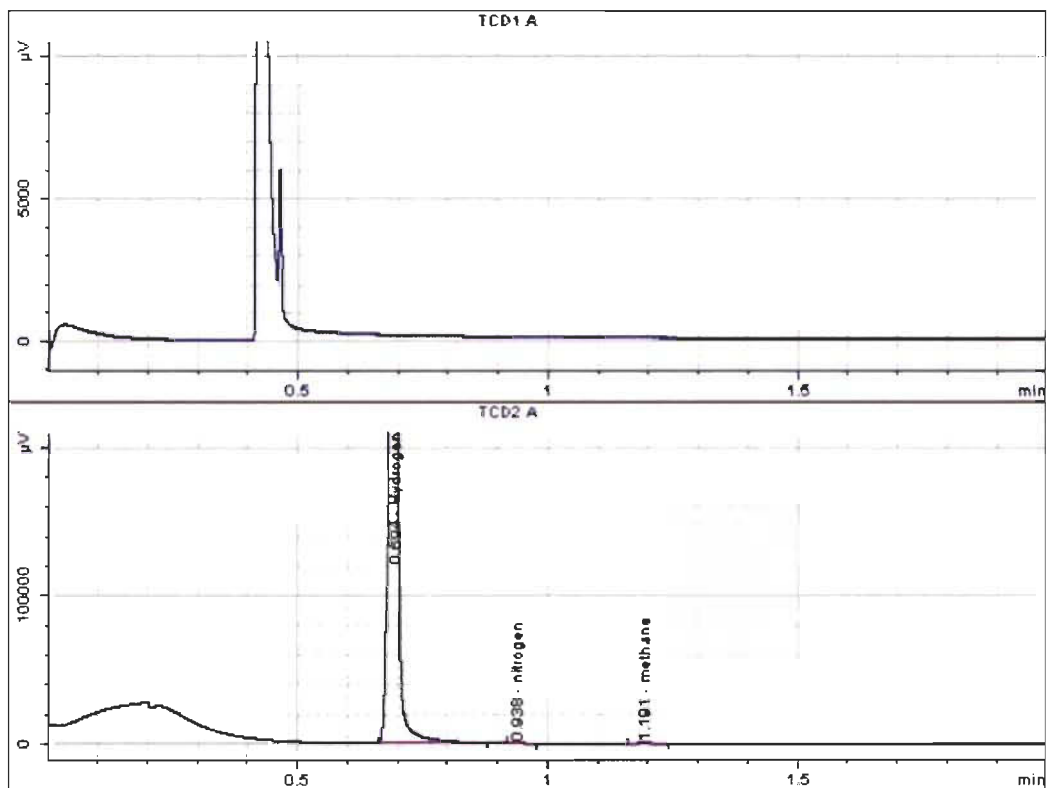


Figure 4.7 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 2.

Tableau 4.2 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 2.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO <sub>2</sub>
2	0.694	PB	0.017	5.5968e+005	99.68333	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.938	BP	0.018	725.56107	0.12923	nitrogen
2	1.191	PB	0.027	1052.42449	0.18745	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

La Figure 4.7 et le Tableau 4.2 présente l'analyse du mélange gazeux par le Micro GC. Le Tableau 4.2 indique la présence d'H<sub>2</sub> à 99.68 % dans le mélange gazeux produit. Il y a de l'azote à 0,1292 % ce qui résulte d'une mauvaise purge. La présence de méthane à 0.19 % provient d'une réaction incomplète comme mentionné lors de la Manipulation 1.

### 4.3 Manipulation 3

Cette manipulation a été faite sur une plage de températures variant entre 225 °C et 253 °C. La courbe de la Figure 4.8 montre que le temps de réaction est plus long. À 210 min de résidence, le mélange gazeux est constitué de 99.28 % d'H<sub>2</sub>, 60 min plus tard le mélange est constitué de 99.80 % d'H<sub>2</sub> et à environ 350 min elle est de 99.83 %. À partir de 210 min, la production d'H<sub>2</sub> ne peut augmenter. La réaction a donc eu lieu pendant les 210 premières minutes.

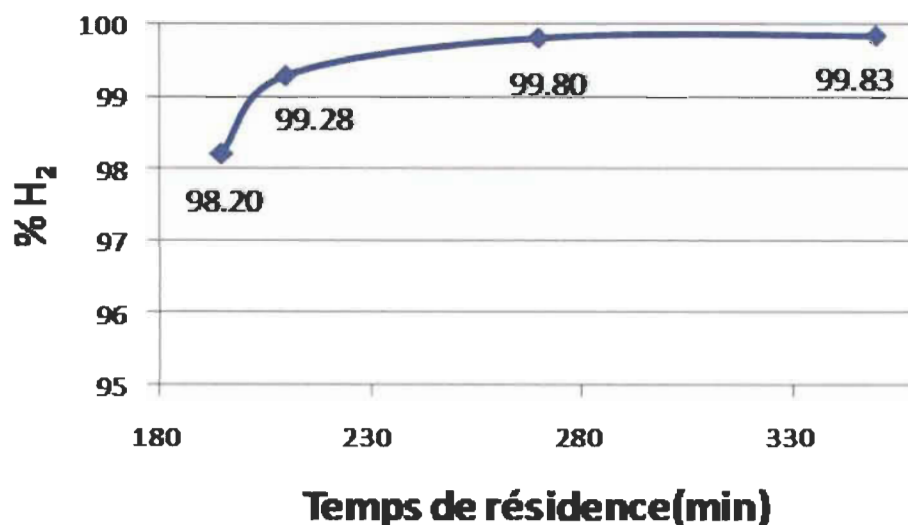


Figure 4.8 : Pourcentage d'H<sub>2</sub> produit en fonction du temps pour la Manipulation 3 ( $T = 225\text{-}253$  °C).

La Figure 4.9 et le Tableau 4.3 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro

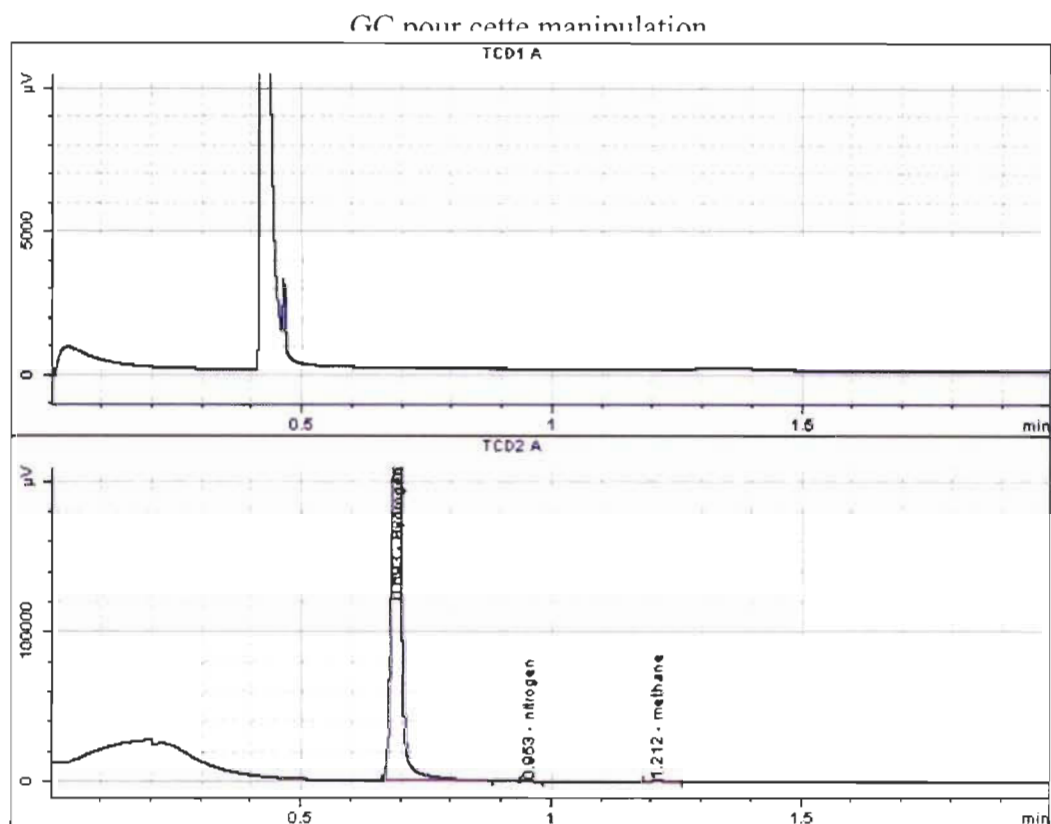


Figure 4.9 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 3.

Tableau 4.3 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 3.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO2
2	0.693	PP	0.017	4.7763e+005	99.83033	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.953	PP	0.016	221.27066	0.04625	nitrogen
2	1.212	PB	0.027	590.51101	0.12342	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

Le Tableau 4.3 représente l'analyse avec le chromatographe. Il montre que le mélange gazeux produit est constitué de 99.83 % d' $H_2$ . L'azote est dû à une mauvaise purge. Le méthane est le résultat d'une réaction incomplète ou encore une homogénéisation insuffisante des intrants. La Figure 4.9 confirme les résultats du tableau.



## 4.4 Manipulation 4

Dans cette manipulation et les suivantes, nous avons installé sur le banc d'essai un contrôleur de type PID afin de maintenir une température, 300 °C pour celle-ci. Au cours de cette manipulation, l'objectif est de n'effectuer aucune purge afin de maintenir le gaz produit à l'intérieur du réacteur et ainsi déterminer la pression finale exercée. Par contre vers la fin de l'expérience, une petite fuite s'est créée et causant la perte du gaz produit. Les Figures 4.10 à 4.12 et le Tableau 4.6 présentent une approximation des résultats. Une seconde expérience ayant des conditions opératoires similaires est présentée à la Section 4.5 afin de valider les résultats obtenus. L'analyse s'est faite à la fin, lorsque la pression du système a cessé d'augmenter. Le Tableau 4.4 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.5 les résultats obtenus.

Tableau 4.4 : Conditions opératoires de la Manipulation 4.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	1.50
Température d'opération maximale (°C)	300
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	36.64
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	1.13×10 <sup>-2</sup>

Tableau 4.5 : Résultats de la Manipulation 4.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	1.71
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.46
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	2701.47

Lors de cette manipulation, la tendance linéaire de l'évolution de la pression à l'intérieur du réacteur n'y était plus entre le 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> point, soit entre 166 °C et 196 °C (Figure 4.10).

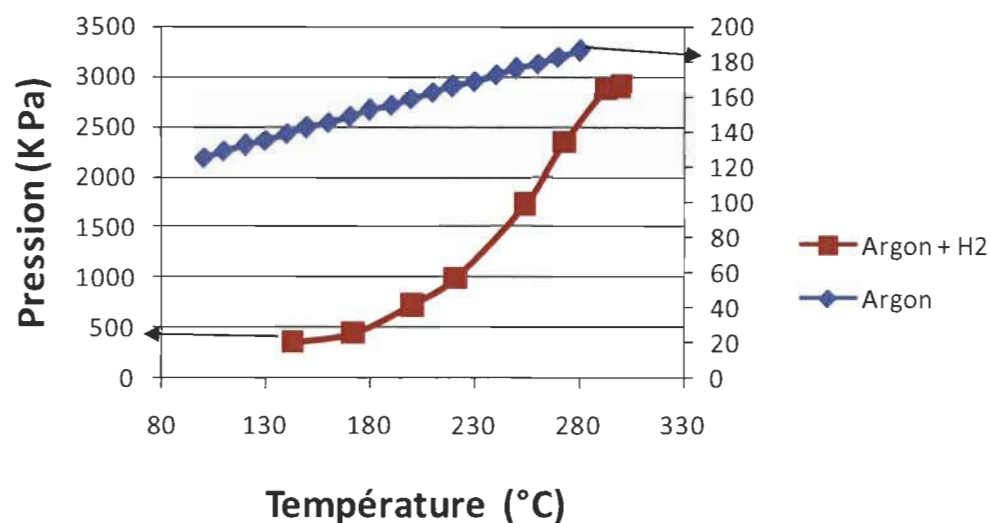


Figure 4.10 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 300 °C (Manipulation 4).

Sur le graphique, la courbe bleue représente la pression exercée par l'Ar et celle en rouge est la pression totale du système, soit celle de l'Ar et de l'H<sub>2</sub>. Lorsque la courbe en rouge devient exponentielle, la production d'H<sub>2</sub> débute. Dans ce cas-ci, la production débute entre le 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> point, entre 172 °C et 200 °C. La Figure 4.11 et le Tableau 4.6 présentent les résultats de l'analyse des données du micro-GC pour cette manipulation.

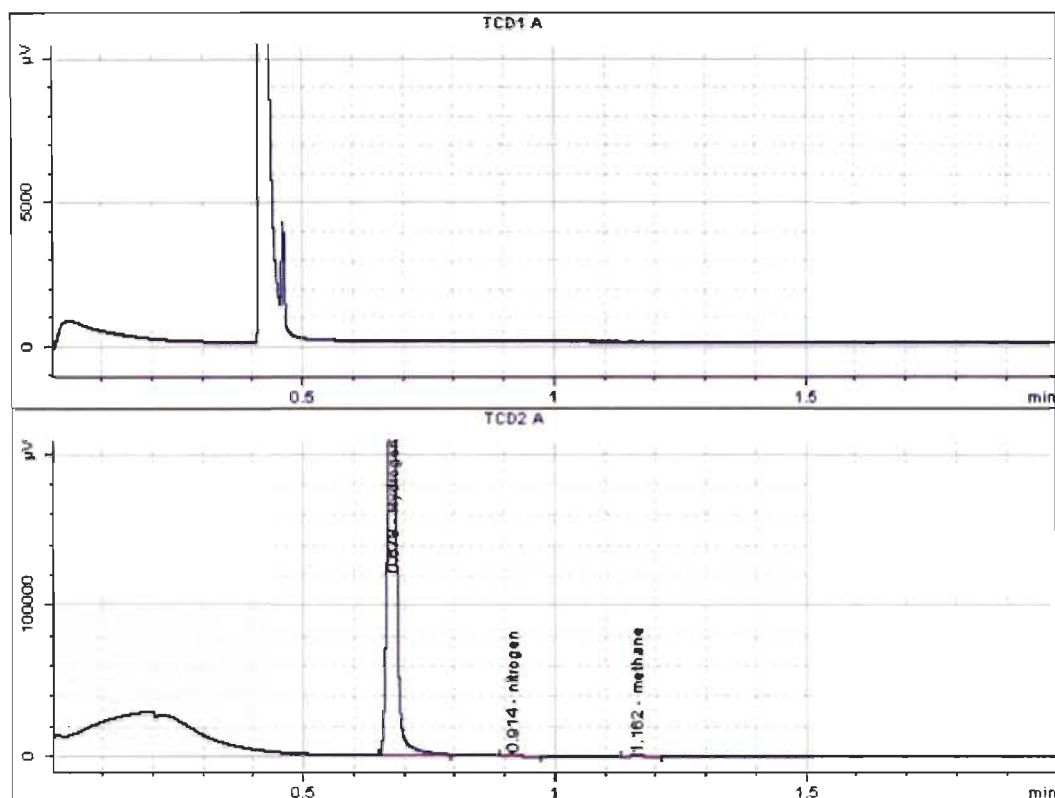


Figure 4.11 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 4.

Tableau 4.6 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 4.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO <sub>2</sub>
2	0.678	PB	0.016	3.9964e+005	99.46176	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.914	PP	0.018	1337.44573	0.33286	nitrogen
2	1.162	PB	0.028	825.23026	0.20538	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

L'analyse avec le chromatographe montre que le gaz produit est constitué de 99.46 % d'H<sub>2</sub>. Encore une fois, l'azote provient d'une purge insuffisante et le méthane d'une réaction incomplète ou encore une homogénéisation insuffisante des intrants.

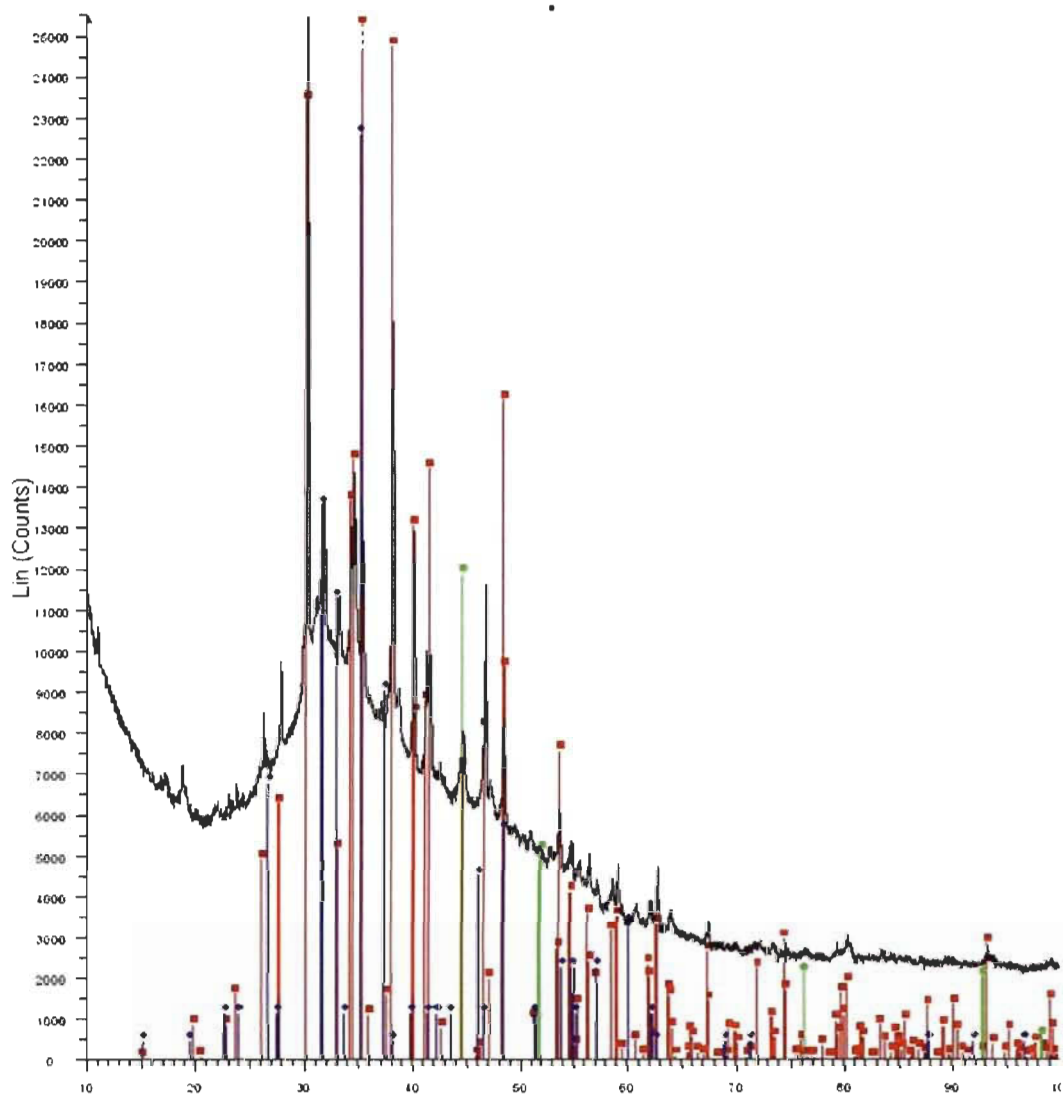


Figure 4.12 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 4 ( $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est en bleu, et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

La Figure 4.12 est le patron de diffraction rayons-X des résidus solides recueillis à la fin de la manipulation et dévoile la présence de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), soit les pics en rouge. Les pics en vert représentent le catalyseur, soit du nickel supporté par de l'aluminium et du silicium (Ni/Al-Si). Ces deux composantes sont théoriquement les deux seules présentes à la fin de la réaction. Les pics en bleus représentent un du carbonate de sodium trihydraté ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Cette substance résulte d'un mélange du carbonate de sodium avec l'eau qui s'est condensée dans le réacteur à la fin de la réaction. La présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  permet un nettoyage plus facile du réacteur. Dans un premier temps, le carbone a réagi complètement avec le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et n'a pas formé de

résidus goudronnés se collant sur les parois interne. Dans un second lieu, les produits dans le réacteur sont visqueux, facilitant ainsi le nettoyage.

## 4.5 Manipulation 5

Lors de cette manipulation, la température a diminué de 2 °C par rapport à la Manipulation 4, car l'objectif est de produire de l'H<sub>2</sub> à plus basse température. Les conditions d'opération sont similaires à celles de la manipulation précédente. Le Tableau 4.7 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.8 les résultats obtenus.

Tableau 4.7 : Conditions opératoires de la Manipulation 5.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	1.25
Température maximale d'opération (°C)	298
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	36.17
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	1.15×10 <sup>-2</sup>

Tableau 4.8 : Résultats de la Manipulation 5.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	1.92
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.63
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	3014.29

La tendance linéaire de l'évolution de la pression à l'intérieur du réacteur disparaît entre le 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> point, soit entre 166 °C et 196 °C (Figure 4.13). On remarque qu'entre 230 °C et 280 °C la pression augmente rapidement, donc en pleine production d'H<sub>2</sub>.

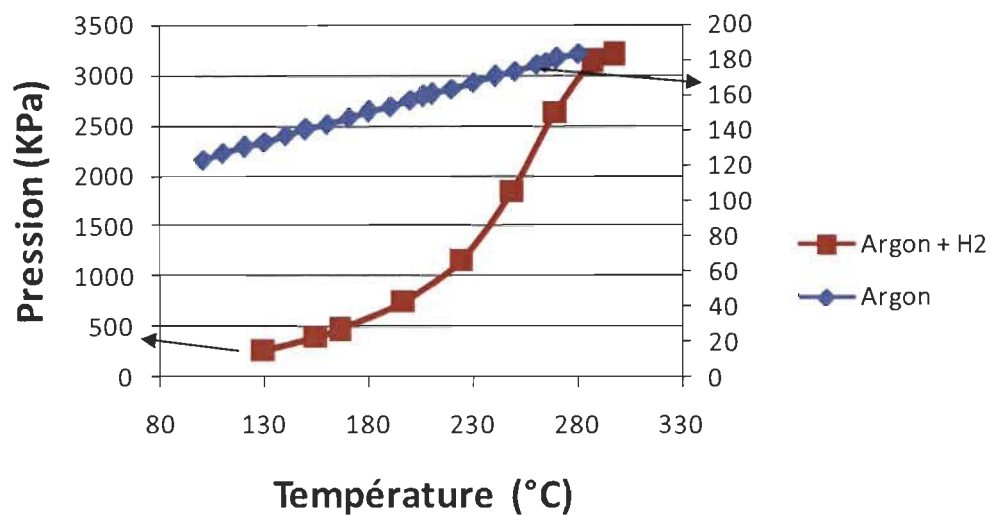


Figure 4.13 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 298 °C (Manipulation 5).

La Figure 4.14 et le Tableau 4.9 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

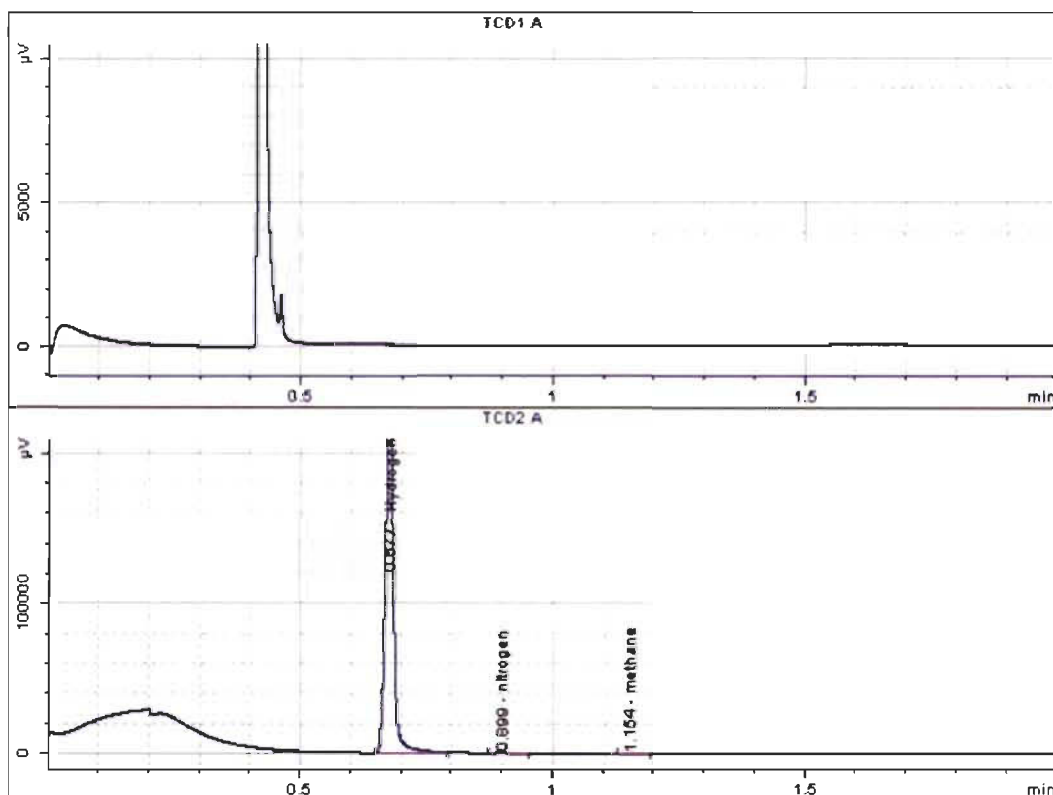


Figure 4.14 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 5.

Tableau 4.9 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 5.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO2
2	0.677	PB	0.016	2.6804e+005	99.62505	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.899	PP	0.017	684.97027	0.25459	nitrogen
2	1.154	PB	0.022	323.81765	0.12036	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

L'analyse chromatographique présente un mélange gazeux composé de 99.63 % d'H<sub>2</sub>, 0.25 % N<sub>2</sub> et de 0.12 % de CH<sub>4</sub>. Ces deux gaz ont été générés à cause d'une réaction incomplète et la présence d'air restant à l'intérieur du réacteur à cause d'une purge insuffisante.

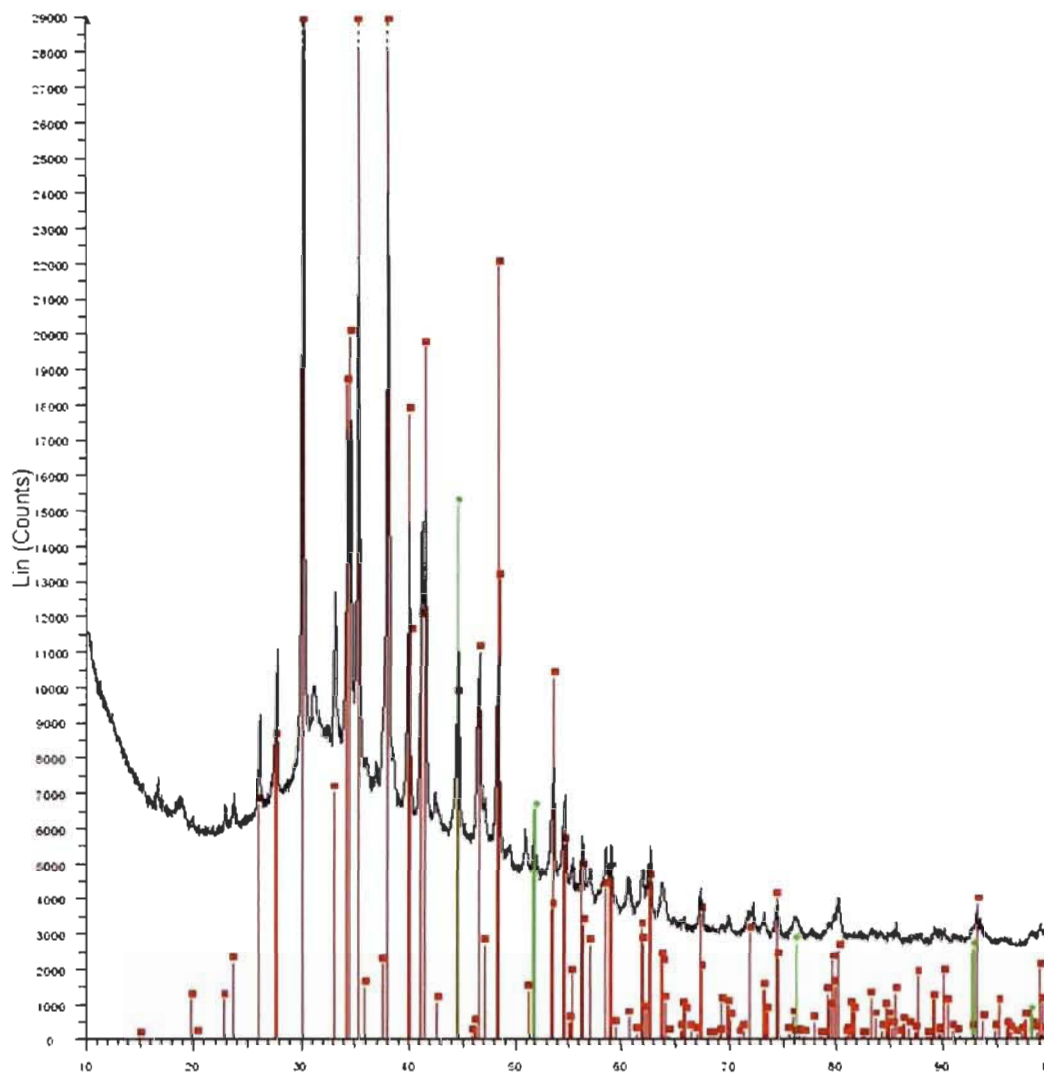


Figure 4.15 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 5 ( $T = 298\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

La Figure 4.15 est le patron de diffraction rayons-X des résidus solides recueillis à la fin de la manipulation et dévoile la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Quant aux pics en rouge, ils représentent le Ni/Al-Si. Ici il n'y a pas d'autres substances présentes dans le résidu solide. Ceci est dû à la précision des quantités des intrants, plusieurs purges pour obtenir une atmosphère inerte et la diminution d'impuretés dans le réacteur. L'absence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  occasionne un nettoyage plus ardu du réacteur et les produits sont sous forme solides et non visqueux contrairement à la Manipulation 4. Le mélange de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et Ni surchauffé a tendance à vouloir coller sur les parois internes et rend ainsi la tâche de nettoyage plus difficile.



### 3.6 Manipulation 6

La Manipulation 6 a été réalisée à une température similaire de la manipulation 5. Le Tableau 4.10 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.11 les résultats obtenus. Comparativement à la Manipulation 5, il y a diminution de température et augmentation du temps de résidence. Par conséquent la quantité de moles d'H<sub>2</sub> produit est plus petite qu'à 298 °C.

Tableau 4.10 : Conditions opératoires de la Manipulation 6.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	2.25
Température maximale d'opération (°C)	264
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	29.16
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	1.49×10 <sup>-2</sup>

Tableau 4.11 : Résultats de la Manipulation 6.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	1.80
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.46
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	2680.85

Lors de cette manipulation, la tendance linéaire de l'évolution de la pression à l'intérieur du réacteur disparaît entre le 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> point, soit entre 156 °C et 186 °C (Figure 4.16).

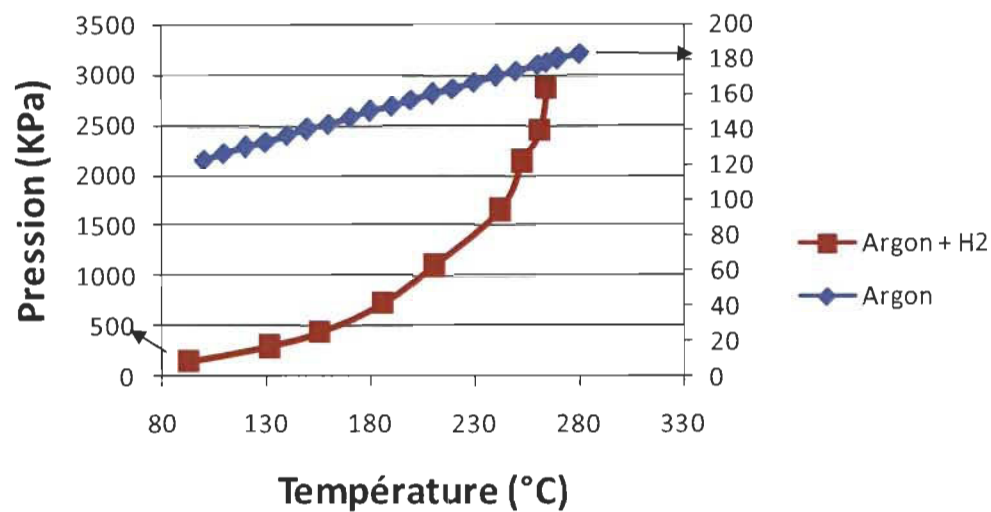


Figure 4.16 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 264 °C (Manipulation 6).

La Figure 4.17 et le Tableau 4.12 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

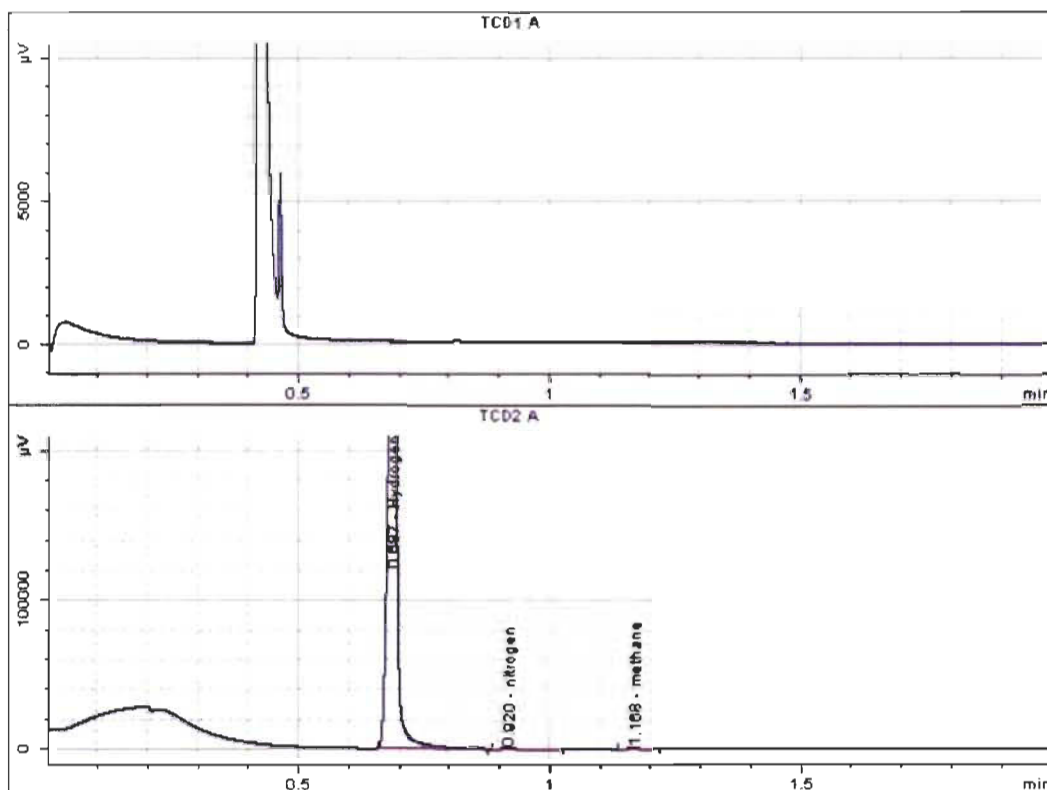


Figure 4.17 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 6.

Tableau 4.12 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 6.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO <sub>2</sub>
2	0.687	PB	0.017	4.8816e+005	99.46369	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.920	BP	0.023	1361.48546	0.27740	nitrogen
2	1.168	PB	0.027	1270.69680	0.25891	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

L'analyse du gaz produit avec le chromatographe présente un mélange gazeux composé de 99.46 % d'H<sub>2</sub> et le restant est composé N<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub>. Encore une fois, c'est une mauvaise purge et une réaction incomplète qui ont générés ces gaz.

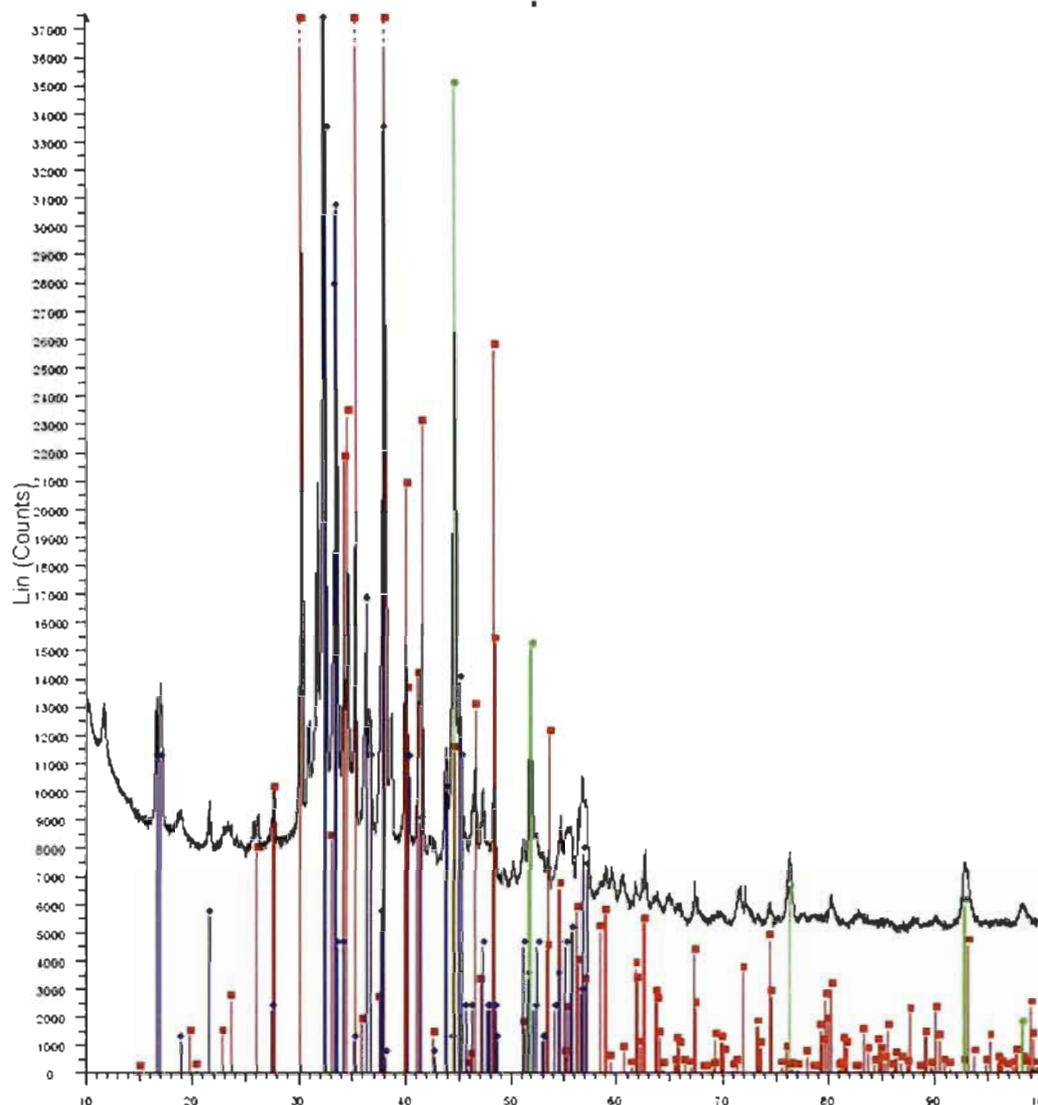


Figure 4.18 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 6 ( $T = 264\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est en bleu, et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

La Figure 4.18 est le patron de diffraction rayons-X des résidus solides recueillis à la fin de la manipulation dévoilant la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , soit les pics en rouge. Les pics en vert représentent le Ni/Al-Si. Les pics en bleus représentent du  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Cette substance résulte d'un mélange du carbonate de sodium avec de la vapeur d'eau qui s'est condensée dans le réacteur à la fin de la réaction. Somme toute, la Manipulation 6 montre qu'il est possible de diminuer davantage la température tout en ayant de bons rendements. Le nettoyage du réacteur s'effectue bien grâce à la présence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

## 4.7 Manipulation 7

La diminution de température se poursuit avec la Manipulation 7 et avec une température d'opération de 261 °C. Le Tableau 4.13 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.14 les résultats obtenus.

Tableau 4.13 : Conditions opératoires de la Manipulation 7.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	2.75
Température maximale d'opération (°C)	261
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	28.64
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	1.52×10 <sup>-2</sup>

Tableau 4.14 : Résultats de la Manipulation 7.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	1.57
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	98.54
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	2333.84

Lors de cette manipulation la production d'H<sub>2</sub> a débutée aux environs de 172 °C (Figure 4.19), température similaire aux manipulations précédentes. Cependant, on note que la production d'H<sub>2</sub> est plus lente et que le nombre de moles produites est plus petit.

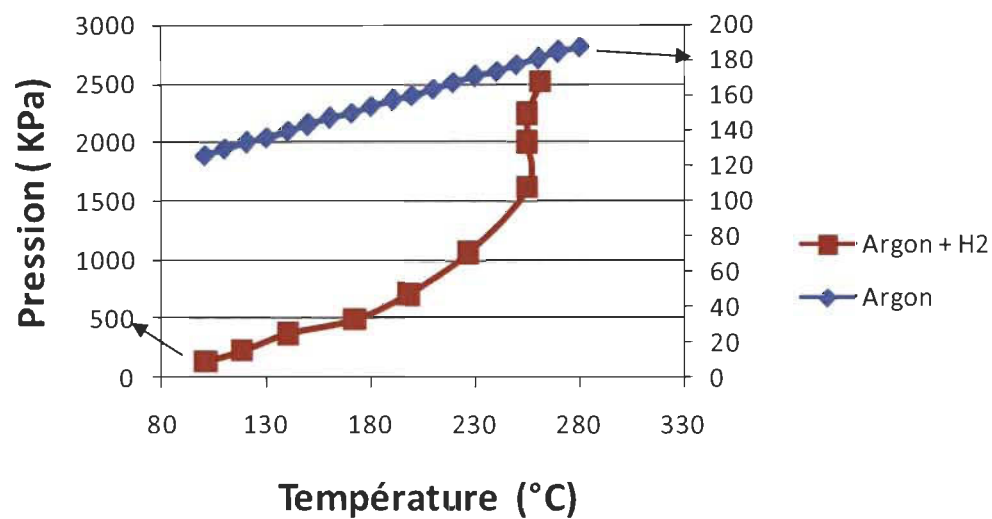


Figure 4.19 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 261 °C (Manipulation 7).

La Figure 4.20 et le Tableau 4.15 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

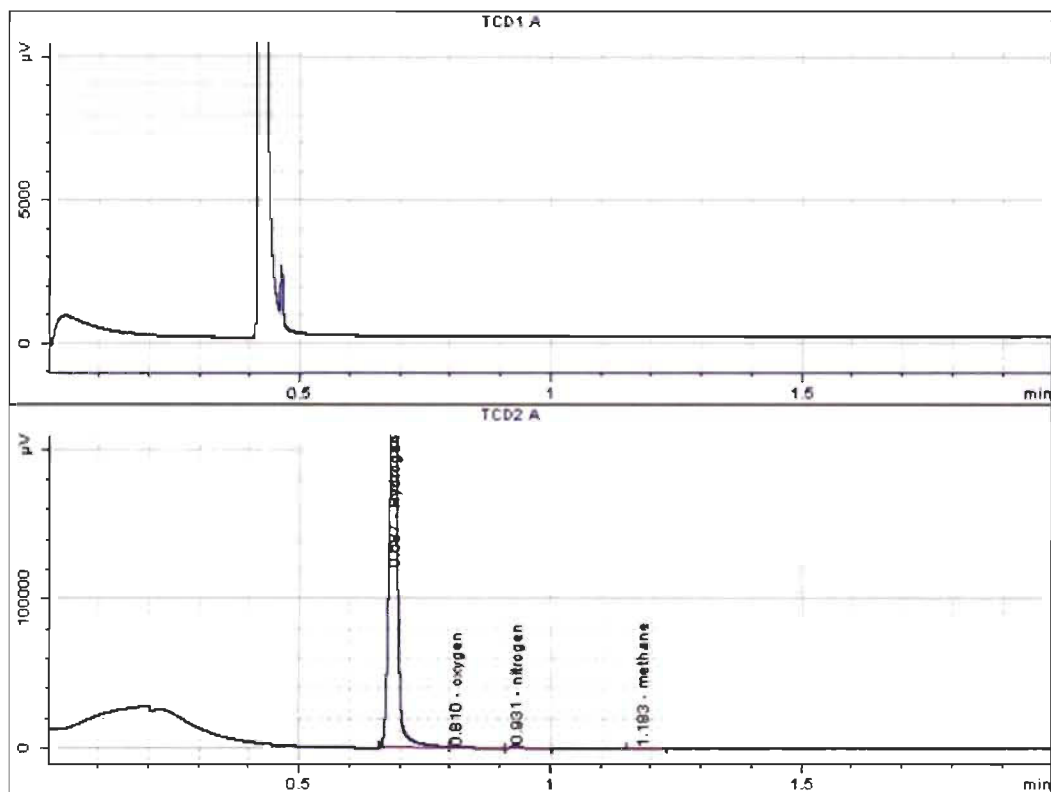


Figure 4.20 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 7.

Tableau 4.15 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 7.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO2
2	0.687	PV	0.017	3.2195e+005	98.53535	Hydrogen
2	0.810	VV	0.028	2162.22884	0.66177	oxygen
2	0.931	VP	0.019	2138.52354	0.65451	nitrogen
2	1.183	PB	0.026	484.76961	0.14837	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

On note que le pourcentage d' $H_2$  présent dans le mélange gazeux, qui est de 98.54 %, est inférieur aux manipulations précédentes. La présence d' $O_2$  (0.66 %) et  $N_2$  (0.65 %) dévoile la présence d'air dans le réacteur dû à une mauvaise purge. Le  $CH_4$  provient d'une réaction incomplète.

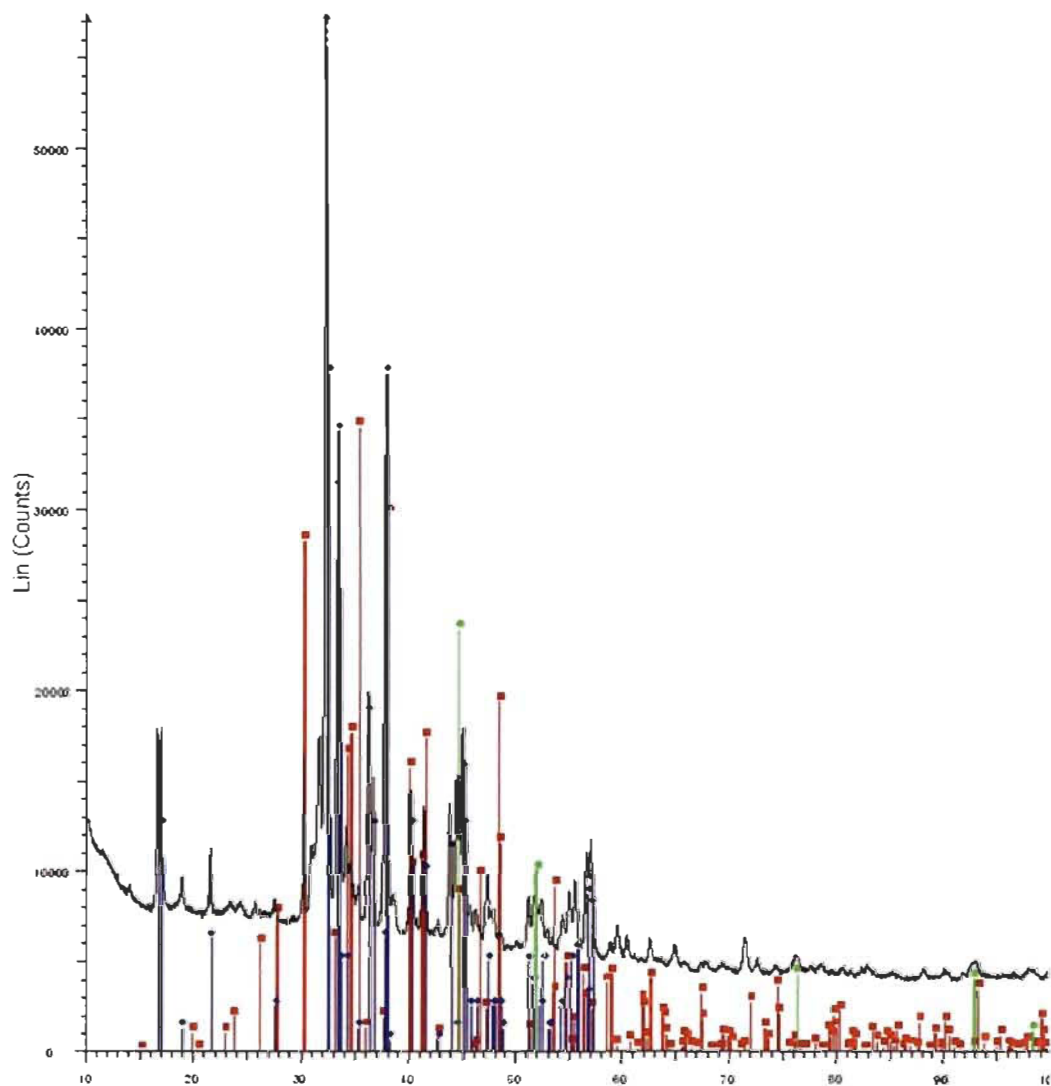


Figure 4.21 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 7 ( $T = 261\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est en bleu, et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Le patron de diffraction rayons-X de la Figure 4.21 ressemble à celui de la manipulation précédente (Figure 4.18). Le nettoyage s'est fait dans les mêmes conditions que la manipulation précédente.



## 4.8 Manipulation 8

Il y a encore diminution de température par rapport à la Manipulation 7. Le Tableau 4.16 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.17 les résultats obtenus.

Tableau 4.16 : Conditions opératoires de la Manipulation 8.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	4
Température maximale d'opération (°C)	238
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	25.03
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	$1.75 \times 10^{-2}$

Tableau 4.17 : Résultats de la Manipulation 8.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	1.28
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	97.50
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	1830.55

Lors de cette manipulation la production d'H<sub>2</sub> a débutée aux environs de 165 °C (Figure 4.22), température similaire aux manipulations précédentes.

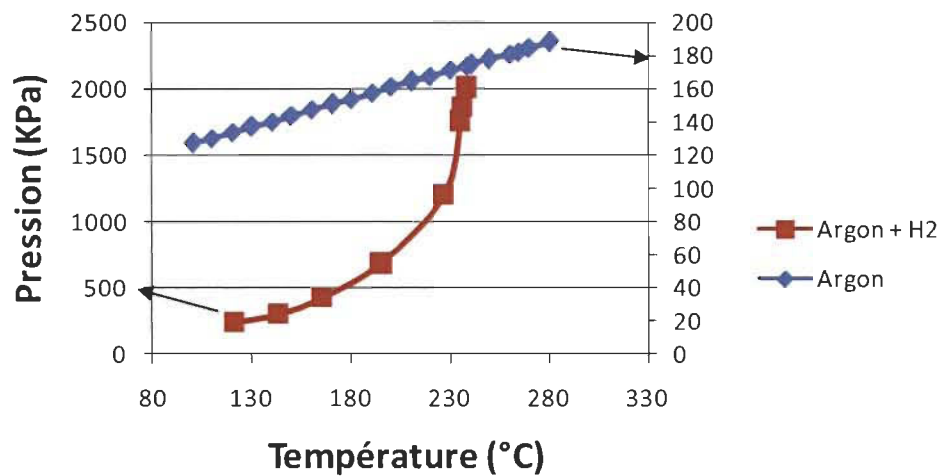


Figure 4.22 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 238 °C (Manipulation 8).

La Figure 4.23 et le Tableau 4.18 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

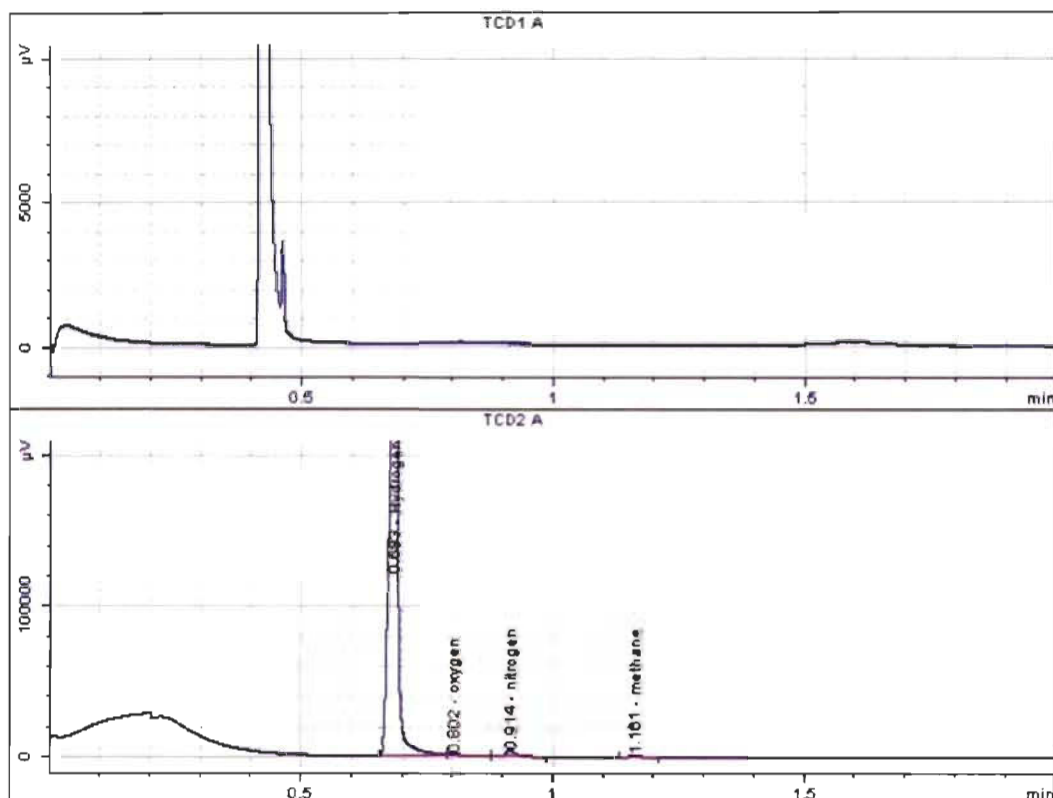


Figure 4.23 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 8.

Tableau 4.18 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 8.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO2
2	0.683	PV	0.017	3.9057e+005	97.49669	Hydrogen
2	0.802	VV	0.028	3756.73399	0.93778	oxygen
2	0.914	VP	0.020	5615.98602	1.40190	nitrogen
2	1.161	PB	0.026	655.46029	0.16362	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

On note que le pourcentage d' $\text{H}_2$  présent dans le mélange gazeux, qui est de 97.50 %, est inférieur aux manipulations précédentes. Comme pour la Manipulation 7, selon la Figure 4.23 et le Tableau 4.18, il y a présence d' $\text{O}_2$  et  $\text{N}_2$  à cause d'une mauvaise purge. Le  $\text{CH}_4$  et le résultat d'une réaction incomplète.

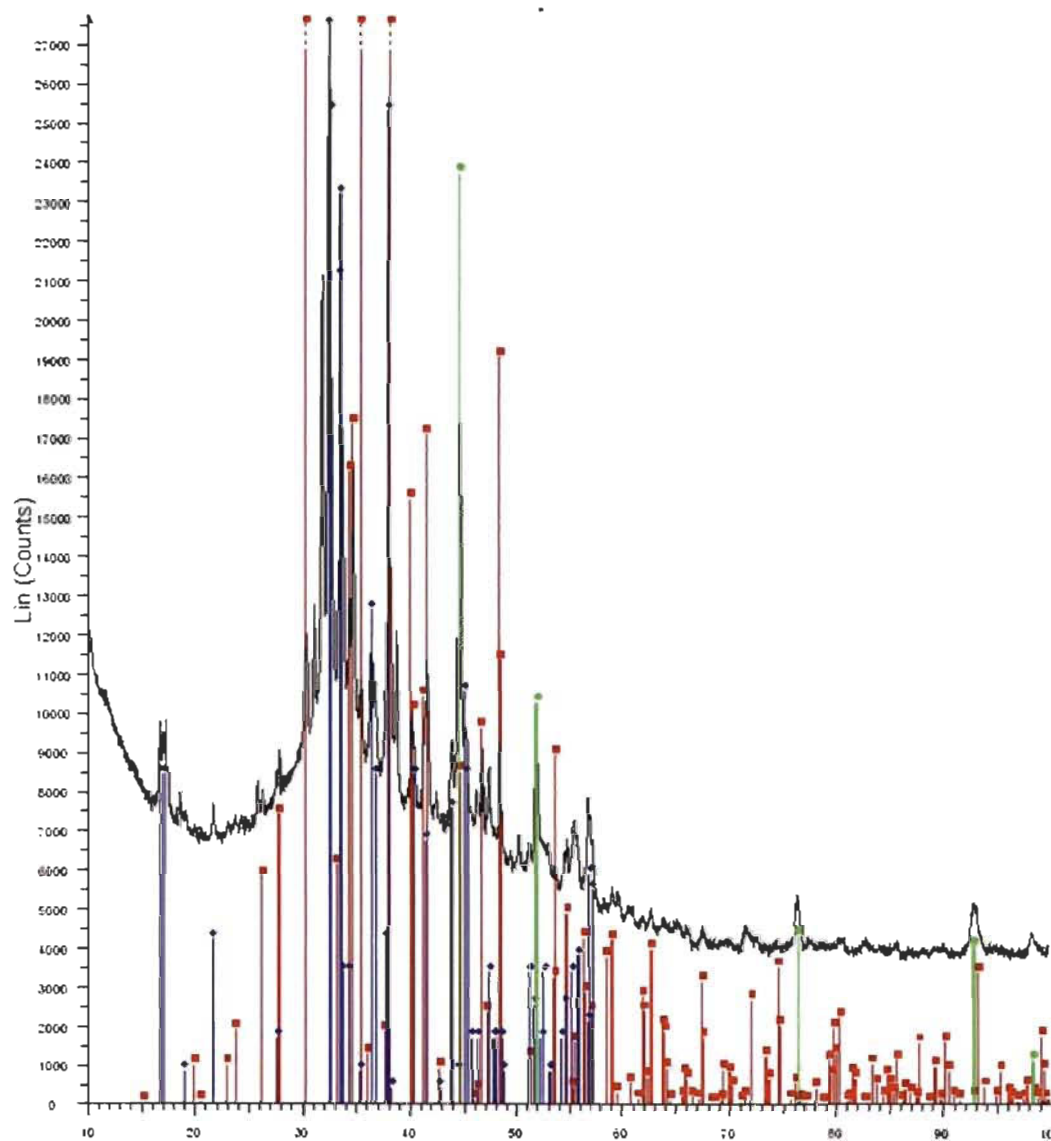


Figure 4.24 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 8 ( $T = 238\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est en bleu, et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Le patron de diffraction rayons-X de la Figure 4.24 ressemble à celui des manipulations précédentes (Figures 4.18 et 4.21). Le nettoyage du réacteur s'est fait dans les mêmes conditions que la Manipulation 7.

## 4.9 Manipulation 9

La température d'opération est maintenant de 229 °C, une diminution de 71 °C par rapport à la Manipulation 4. Le Tableau 4.19 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.20 les résultats obtenus.

Tableau 4.19 : Conditions opératoires de la Manipulation 9.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	5.75
Température maximale d'opération (°C)	229
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	23.81
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	1.84×10 <sup>-2</sup>

Tableau 4.20 : Résultats de la Manipulation 9.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	1.08
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.82
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	1520.03

Les résultats de cette manipulation montrent que la production d'H<sub>2</sub> débute entre le 3<sup>e</sup> et 4<sup>e</sup> point de la Figure 4.25, soit entre 140 °C et 163 °C. La production commence à une température qui se situe dans le même ordre de grandeur que les manipulations précédentes. La température d'opération diminue, la production de moles diminue et le temps de réaction est plus long.

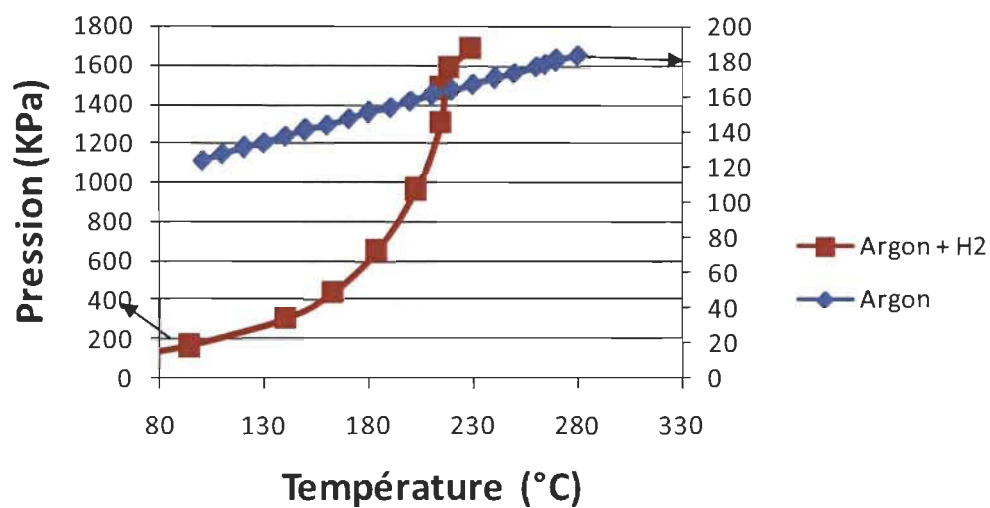


Figure 4.25 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 229 °C (Manipulation 9).

La Figure 4.26 et le Tableau 4.21 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

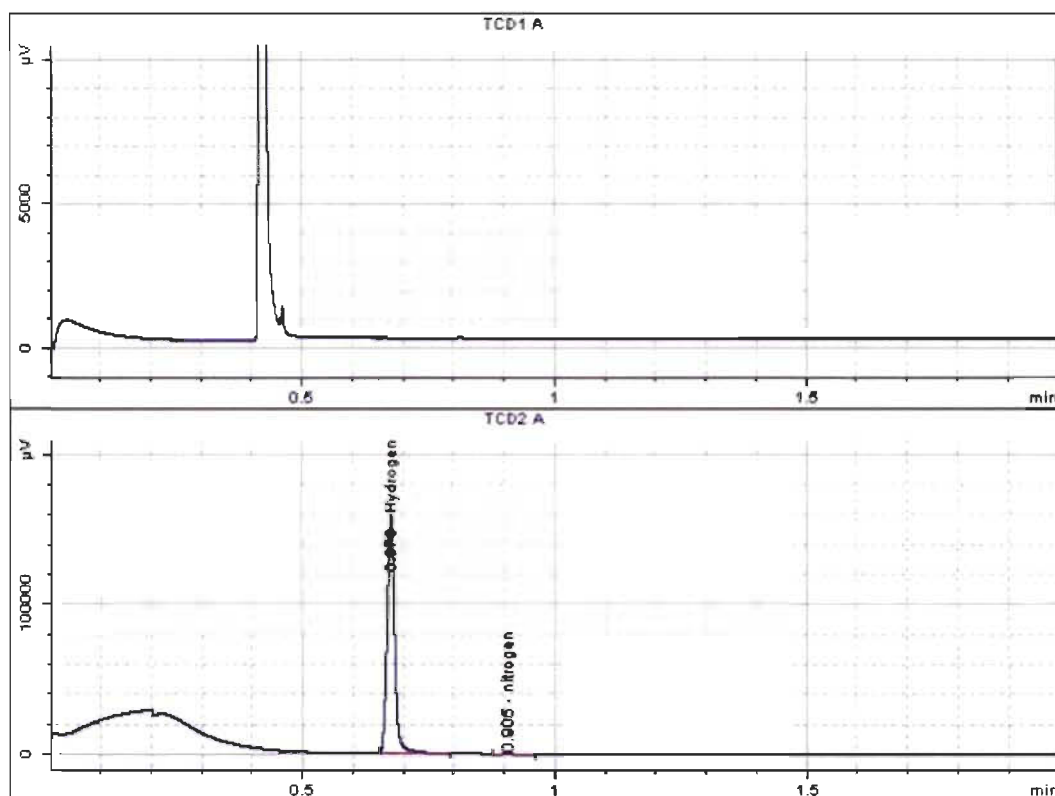


Figure 4.26 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 9.

Tableau 4.21 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 9.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO2
2	0.676	BB	0.016	1.6761e+005	99.81909	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.905	PP	0.020	303.76382	0.18091	nitrogen
2	1.257		0.000	0.00000	0.00000	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

La proportion d' $H_2$  dans le réacteur est de 99.82 %. Lors de cette manipulation, il y a eu 3 purges. La quantité d'air résiduel est donc moins grande que les autres expériences. L'autre gaz est produit à cause d'une mauvaise purge.

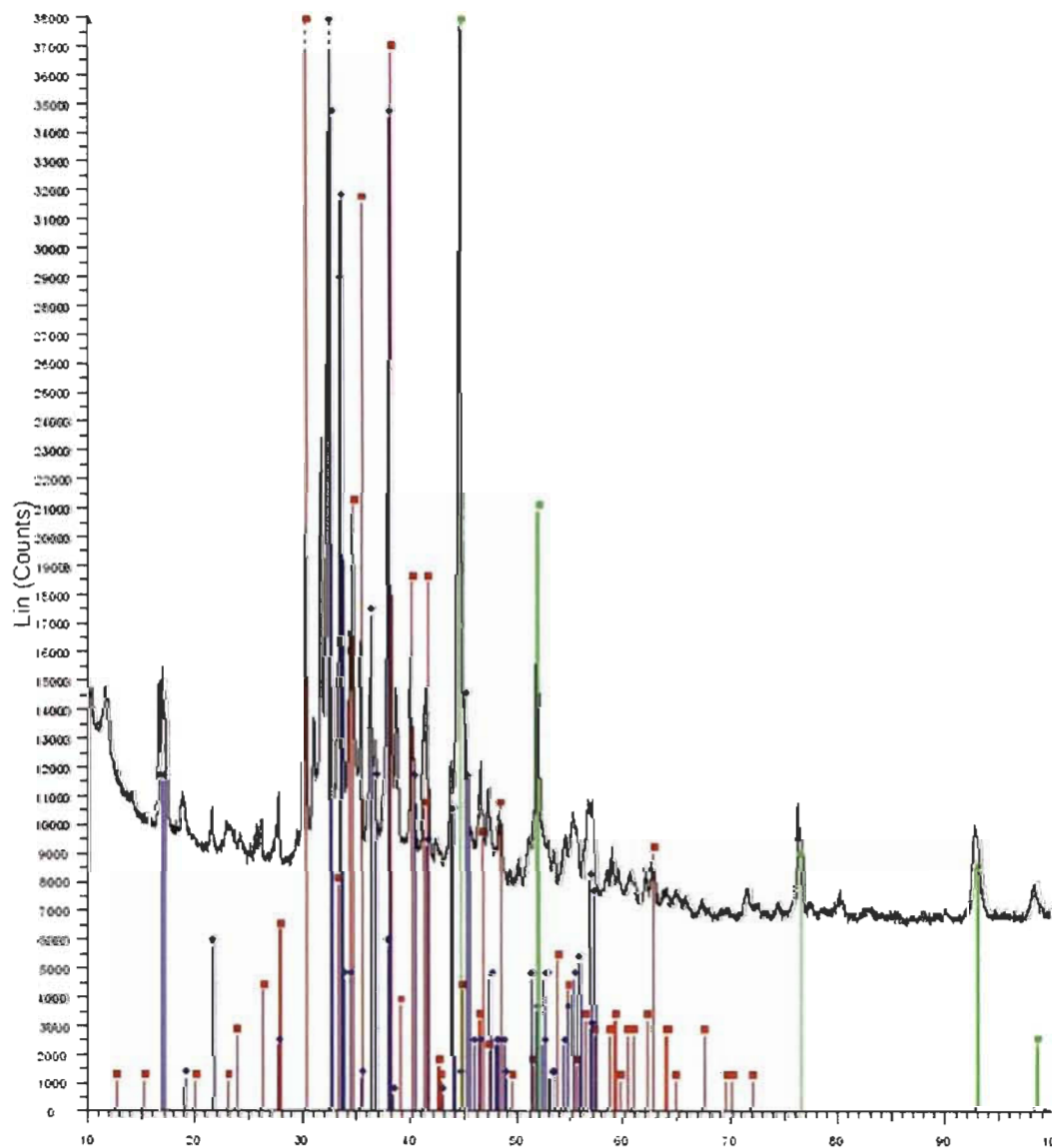


Figure 4.27 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 9 ( $T = 229\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est en bleu, et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Une fois de plus, le patron de diffraction rayons-X de la Figure 4.27 ressemble à ceux des manipulations précédentes. Les conditions de nettoyage du réacteur sont également similaires.

#### 4.10 Manipulation 10

Cette dernière manipulation qui fut effectuée à une température de  $206\text{ }^{\circ}\text{C}$ , soit la plus basse température d'opération. Le Tableau 4.21 présente les conditions opératoires et le

Tableau 4.22 les résultats obtenus.

**Tableau 4.22 : Conditions opératoires de la Manipulation 10.**

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	3.75
Température maximale d'opération (°C)	206
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	21.18
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	2.07×10 <sup>-2</sup>

**Tableau 4.23 : Résultats de la Manipulation 10.**

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	0.74
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.63
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	990.21

La production d'H<sub>2</sub> débute entre le 4<sup>e</sup> et 5<sup>e</sup> point de la Figure 4.28, entre 140 °C et 160 °C. La température d'opération ayant diminué, le nombre de moles produit a diminué à 0.74 g. Un phénomène se produit ici, le temps de réaction est de 3.75 h pour une température de 206 °C. Le temps de réaction est de 2 h de moins que pour une température de 229 °C. Ce phénomène est associé à plusieurs purges, une bonne atmosphère inerte qui permet une meilleure réaction de réactifs.



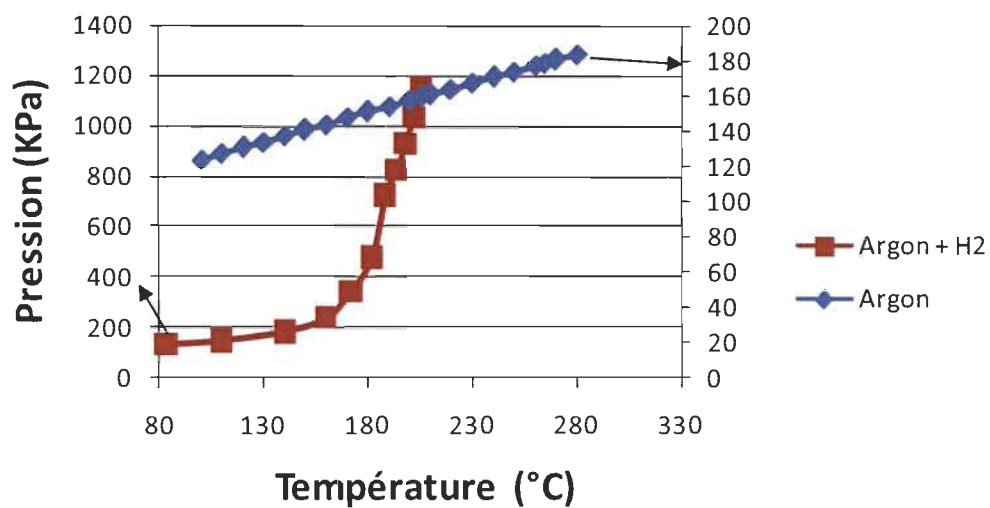


Figure 4.28 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température maximale de 206 °C (Manipulation 10).

La Figure 4.29 et le Tableau 4.24 présentent les résultats de l'analyse des données du MicroGC pour cette manipulation.

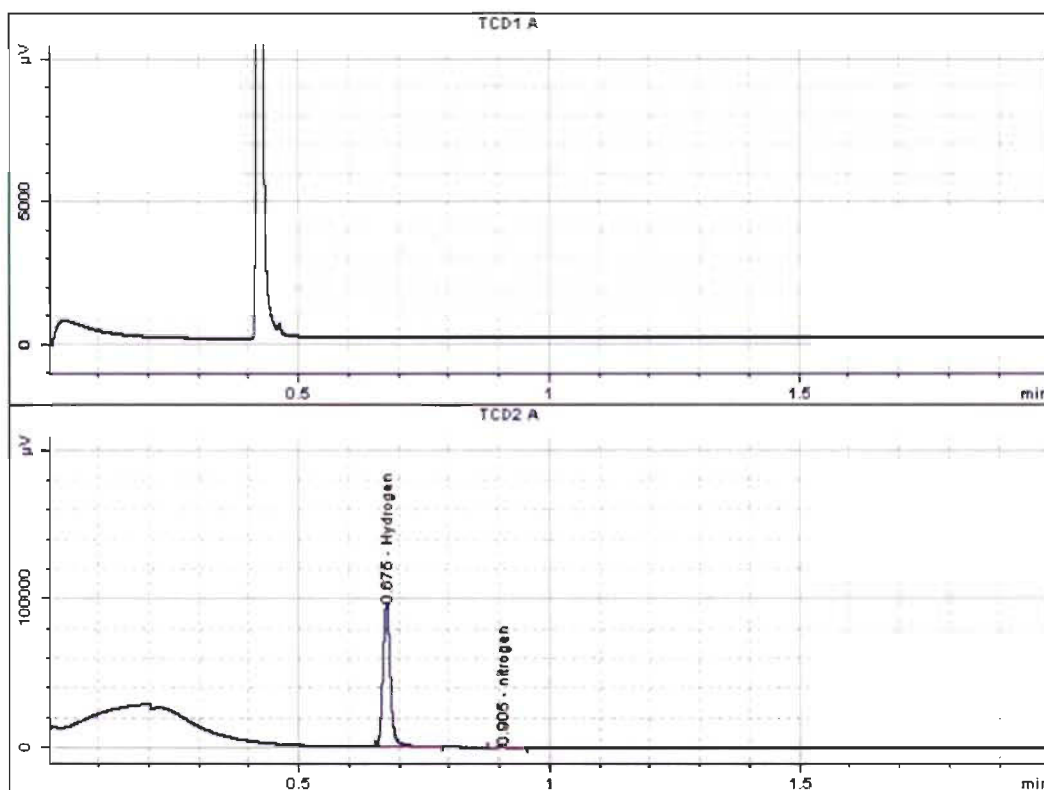


Figure 4.29 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 10.

Tableau 4.24 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 10.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu V \cdot s$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO <sub>2</sub>
2	0.675	PB	0.016	1.0148e+005	99.63372	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.905	PP	0.019	373.06787	0.36628	nitrogen
2	1.257		0.000	0.00000	0.00000	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

La proportion d'H<sub>2</sub> dans le réacteur est de 99.63 %. Comme mentionné à la Manipulation 9, il y a eu 3 purges, donc une meilleure atmosphère inerte. L'autre gaz produit est produit à cause de la réaction avec des impuretés.

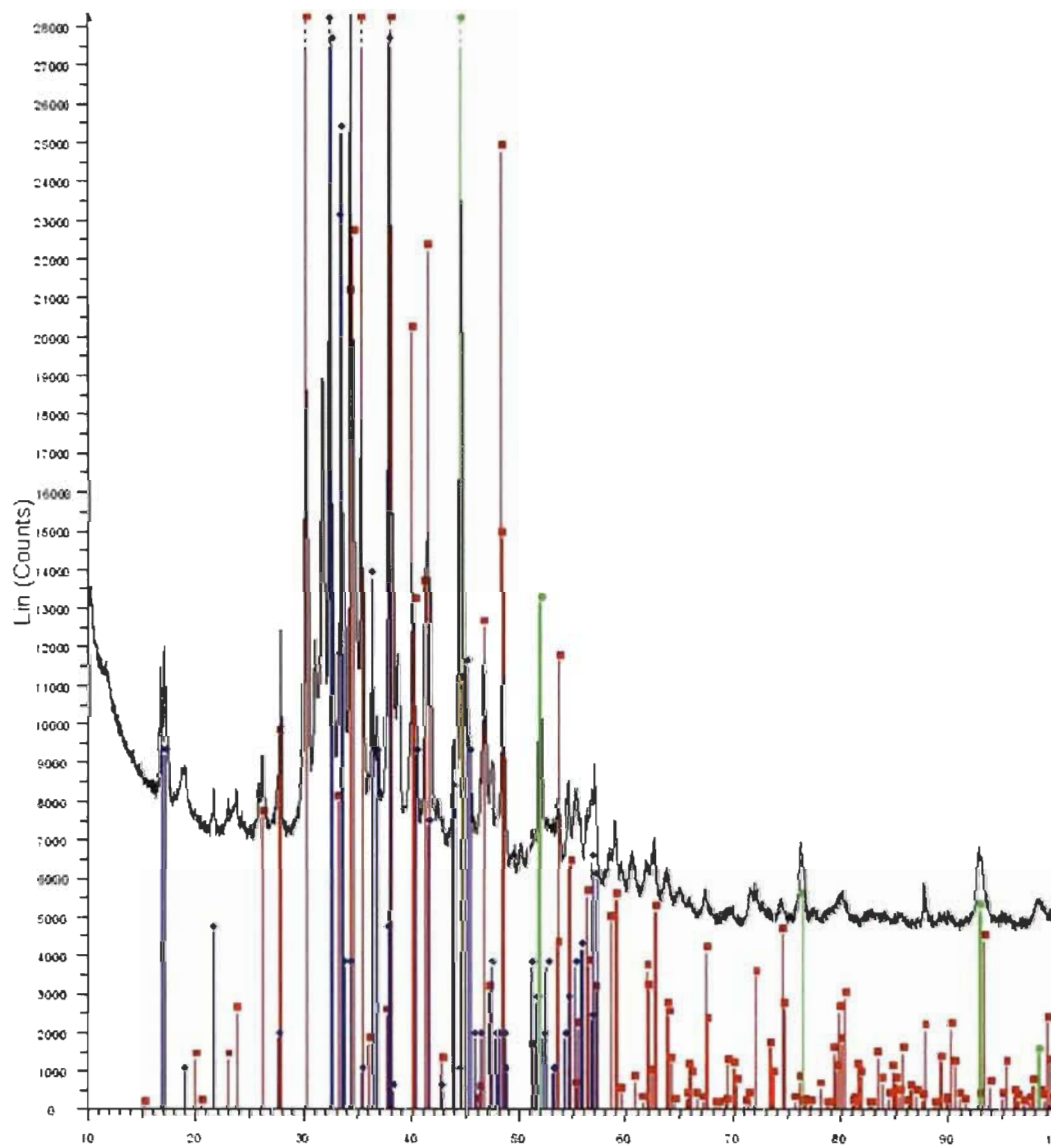


Figure 4.30 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 10 ( $T = 206\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  est en bleu, et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Une fois de plus, le patron de diffraction rayons-X de la Figure 4.30 et les conditions de nettoyage du réacteur ressemble à ceux des manipulations précédentes.

#### 4.11 Manipulation 11 : Gazéification de copeaux de bois

Avec le contexte économique actuel et la crise dans le secteur forestier, les exploitants de la région du Haut-Saint-Maurice ont de la difficulté à se départir de certains résidus comme par exemple les résidus de parterre de coupe ou de transformation du bois. Il est

donc intéressant de tirer des produits de ces résidus. La production d'hydrogène à partir de résidus forestiers est envisageable. Dans des copeaux de bois par exemple, il y a présence de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Selon l'équation stœchiométrique présentée à la Section 2.1, la cellulose présente dans les copeaux de bois peut réagir en milieu alcalin pour produire de l' $H_2$ . Une expérience avec ce type de matière lignocellulosique permet de se rapprocher de la réalité : celle de faire une conversion thermochimique avec la matière disponible dans les procédés industriels. Les essences végétales du bois utilisé pour cette expérience sont le tremble, le bouleau blanc et le bouleau jaune. Le thermocouple, habituellement placé dans la solution aqueuse, a été placé dans le haut du réacteur. Ce changement a été nécessaire car des fuites se créaient au niveau de la bague de raccordement entre le thermocouple et le raccord de type *swagelok*. De plus, à la fin des expériences, le mélange de Ni et de  $Na_2CO_3$  remplissait l'orifice du thermocouple et provoquait une résistance lors du séchage. Afin d'éliminer les fuites, il était nécessaire de serrer le raccord. À cause de la résistance créée par le mélange du Ni et du  $Na_2CO_3$ , le raccord cassait en serrant la bague. Pour cette expérience, il n'y a pas eu de contrôleur de température. Le Tableau 4.25 présente les conditions opératoires et le Tableau 4.26 les résultats obtenus.

**Tableau 4.25 : Conditions opératoires de la Manipulation 11.**

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production $H_2$ (h)	2.75
Température d'opération ( $^{\circ}C$ )	296 - 508
Coefficient $B$ de Viriel ( $cm^3/mol$ )	ND
Coefficient $C$ de Viriel ( $cm^6/mol^2$ )	ND

Tableau 4.26 : Résultats de la Manipulation 11.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	ND
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	100
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	3213.52

La production d'H<sub>2</sub> s'est fait sur une plage de température variant entre 296 °C et 508 °C. Le temps de production est de 2.75 h. Le mélange des copeaux de bois avec le NaOH, l'eau ainsi que le catalyseur a été effectué 10 h avant la conversion, ce qui correspond au temps d'imprégnation. Ces copeaux de bois sont constitués de cellulose (38-48 %), d'hémicellulose (22-44 %) ainsi que de lignine (15-25 %). La Figure 4.31 représente l'évolution de la pression en fonction de la température.

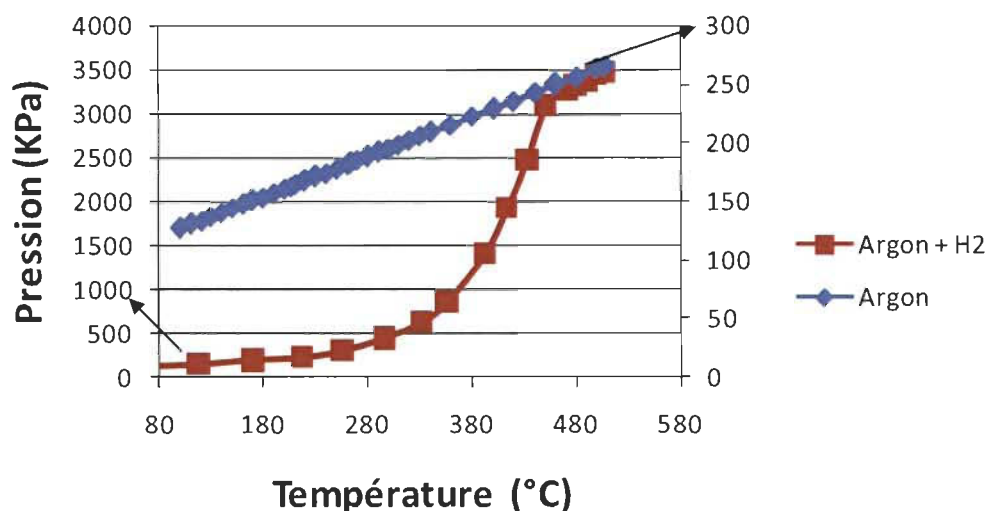


Figure 4.31 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température de 508 °C (Manipulation 11).

La température d'opération pour cette expérience a été prise dans le mélange gazeux et non dans la solution aqueuse. Normalement la température d'opération se situe dans un intervalle de 290 °C et 310 °C et non de 296 °C et 508 °C. Cette température élevée du mélange gazeux provient de l'énergie de réaction présente dans la solution aqueuse. Lors de l'évaporation, les gaz apportent avec eux une certaine énergie qui a pour effet d'augmenter la température.

La Figure 4.32 et le Tableau 4.27 présentent les résultats de l'analyse des données du

Micro GC pour cette manipulation.

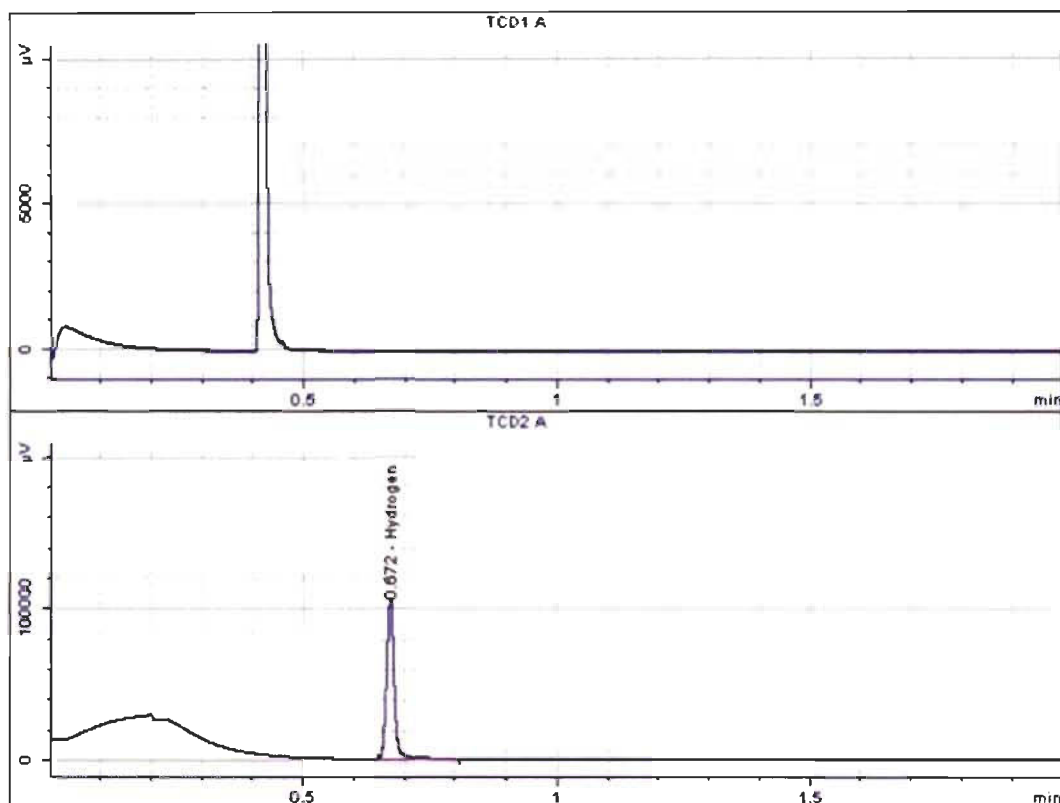


Figure 4.32 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 11.

Tableau 4.27 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 11.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	% Aire	Nom
1	0.657		0.000	0.00000	0.00000	CO <sub>2</sub>
2	0.672	BB	0.016	1.0966e+005	100.00000	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	1.025		0.000	0.00000	0.00000	nitrogen
2	1.257		0.000	0.00000	0.00000	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

La proportion d'H<sub>2</sub> dans le réacteur est de 100 %. Cela indique que tout le carbone présent dans les résidus forestiers a été transformé en Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, n'émettant aucun CO<sub>2</sub> et obtenant uniquement de l'hydrogène.

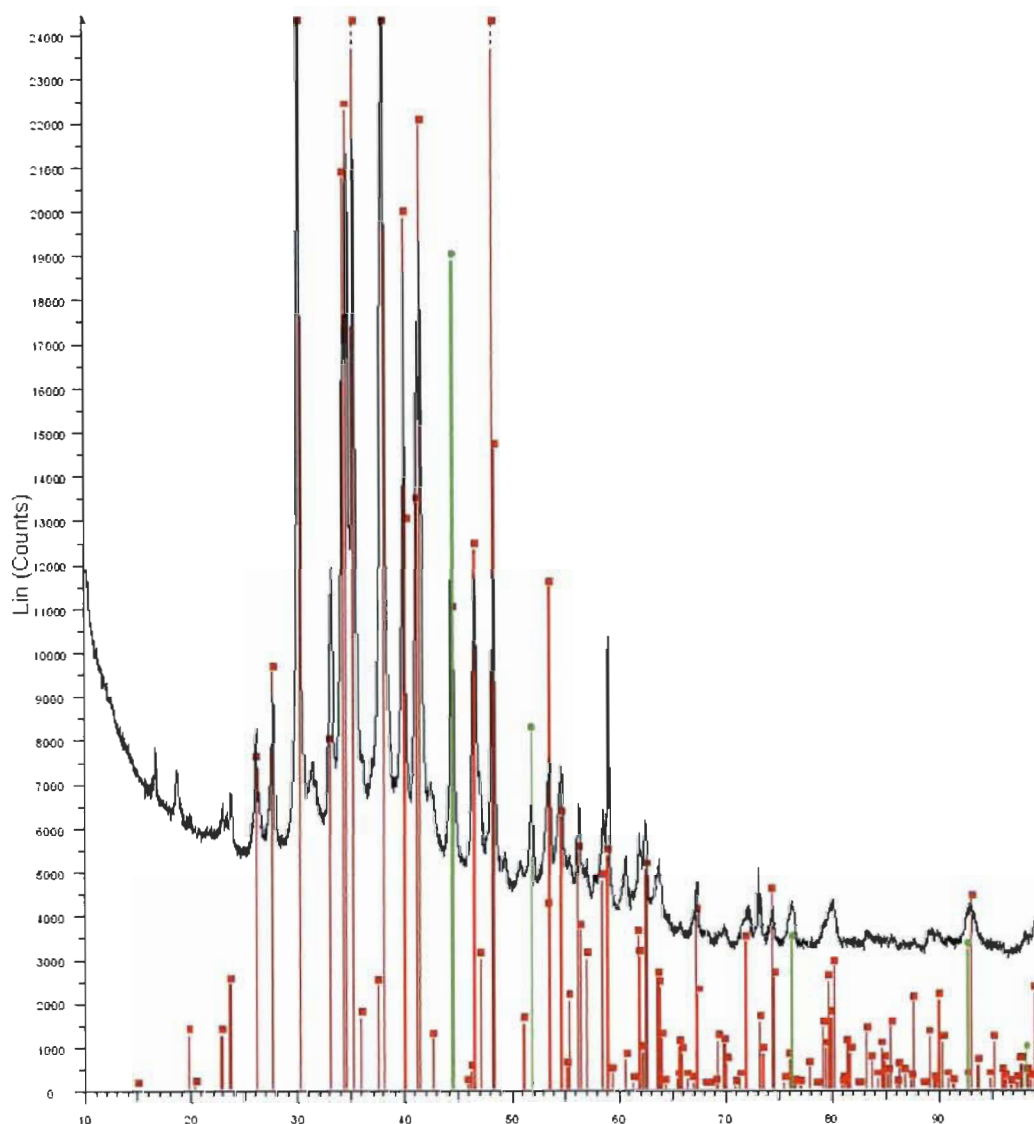


Figure 4.33 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 11 ( $T = 296-508\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Une fois de plus, le patron de diffraction rayons-X de la Figure 4.33 ressemble à ceux des manipulations antérieures. L'absence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  confirme les résultats du Micro GC, soit 100 %  $\text{H}_2$ . L'absence de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  provoque un nettoyage plus ardu du réacteur car le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et Ni a surchauffé et colle sur les parois internes du réacteur.

La Figure 1.4 à la page 23 montre des résultats similaires pour du brin de sciure du bois obtenus par la compagnie ECD qui utilise un procédé thermochimique similaire. Leur température d'opération était de 220 à 280  $^{\circ}\text{C}$  pour une durée d'environ 3.5 h. Le catalyseur utilisé n'est pas divulgué ni la molarité du NaOH, ce qui peut expliquer leur temps de résidence plus élevé.

Cette manipulation montre que le montage retenu et les conditions opératoires appliquées sont adéquats pour produire de l'hydrogène à partir d'une biomasse forestière sans générer de gaz carbonique.

#### **4.12 Manipulation 12 : Carton ciré**

Les cartons cirés d'emballage sont des produits qui sont difficiles à recycler à cause de leur mince couche de cire. Ces cartons sont beaucoup utilisés dans le domaine de l'alimentation, comme les contenants de jus de fruits et les caisses de volailles. Ils se retrouvent en grande quantité dans les sites d'enfouissement et créent des gaz à effet de serre. Afin de trouver une alternative au recyclage de ces cartons, la conversion thermochimique de ces résidus afin de produire de l' $H_2$  a fait l'objet d'une expérience selon les meilleures conditions déterminées précédemment.

Le carton contient majoritairement de la cellulose. Pour cette expérience, les cartons cirés utilisés sont des boîtes d'emballages de volailles ayant une mince couche de cire faite à base de paraffine. La paraffine est appliquée sur un seul côté du carton et a une épaisseur de 1  $\mu m$ . La paraffine est une chaîne d'hydrocarbure dont la composition est  $C_nH_{2n+2}$  avec  $n = 20$  à  $40$  pour les cires. Il sera donc question dans cette manipulation de voir le comportement de la réaction et le nombre de moles d'hydrogène que l'on peut produire. Dans cette manipulation, il n'y a pas eu de contrôleur de température. La production d' $H_2$  s'est faite sur une plage de température des gaz variant entre  $295\text{ }^{\circ}C$  et  $520\text{ }^{\circ}C$ . La quantité d' $H_2$  provient de la cellulose et peut également provenir de la paraffine. Le temps de production obtenu a été de 2.25 h. Le Tableau 4.28 dévoile les conditions opératoires et le Tableau 4.29 les résultats.



Tableau 4.28 : Conditions opératoires de la Manipulation 12.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production H <sub>2</sub> (h)	2.25
Température d'opération (°C)	295 - 520
Coefficient <i>B</i> de Viriel (cm <sup>3</sup> /mol)	ND
Coefficient <i>C</i> de Viriel (cm <sup>6</sup> /mol <sup>2</sup> )	ND

Tableau 4.29 : Résultats de la Manipulation 12.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	ND
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.68
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	3002.65

La Figure 4.34 représente l'évolution de la pression en fonction de la température.

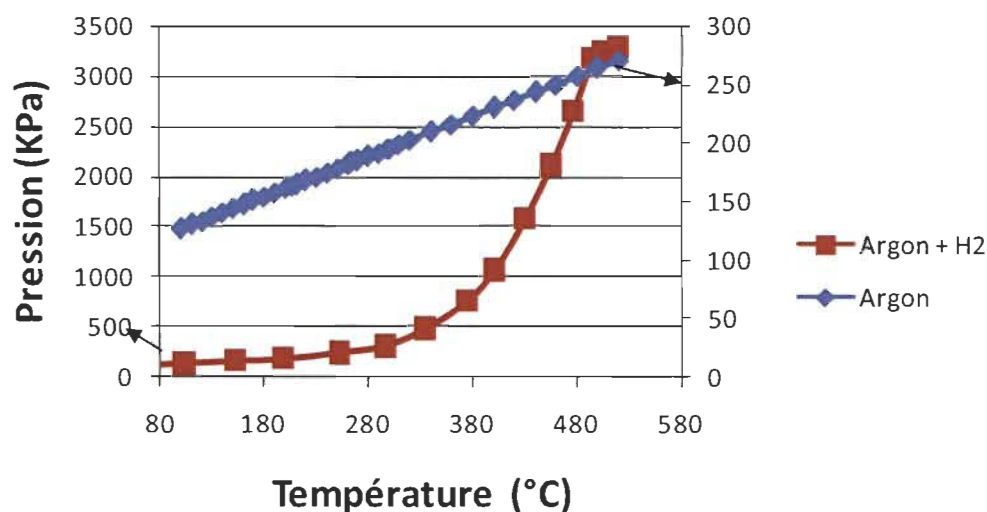


Figure 4.34 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température de 520 °C (Manipulation 12).

La température d'opération est encore prise dans le mélange gazeux, comme la manipulation précédente avec le bois. Normalement, la température d'opération se situe dans un intervalle de 290 °C et 310 °C. Comme précédemment, la température est supérieure dans le mélange gazeux à cause de l'énergie recueillie dans la solution aqueuse.

La Figure 4.35 et le Tableau 4.30 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

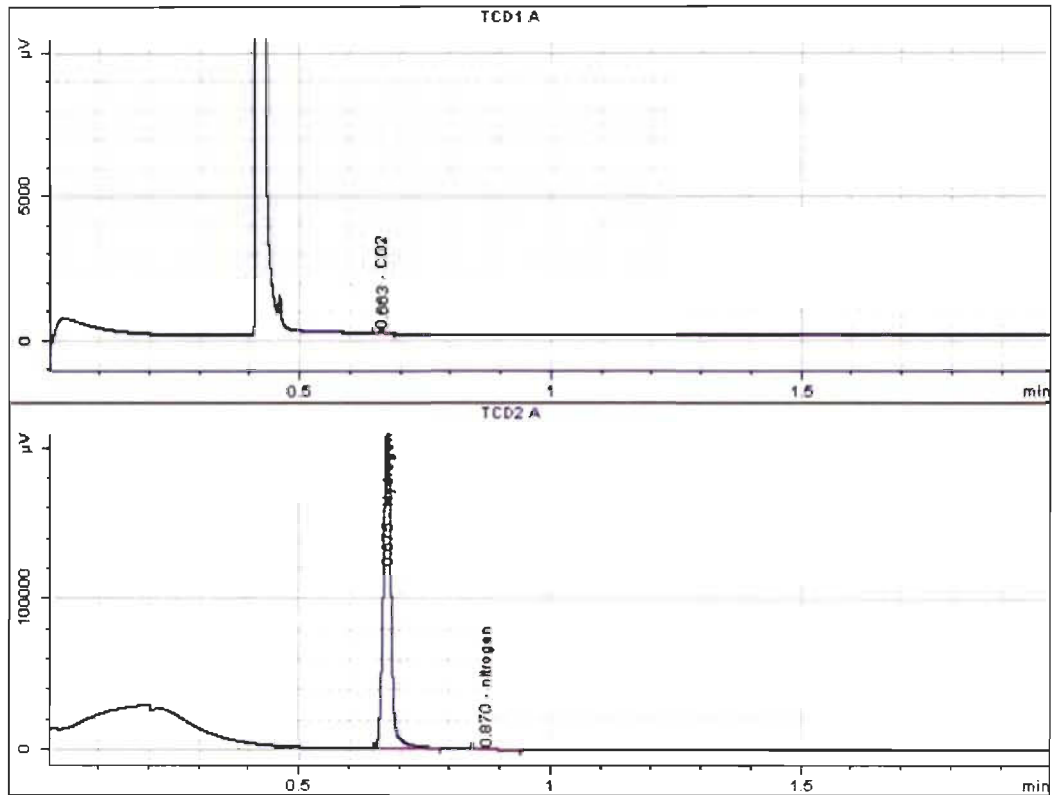


Figure 4.35 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 12.

Tableau 4.30 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 12.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	% Aire	Nom
1	0.663	PP	0.011	78.04306	0.03342	CO2
2	0.675	PB	0.016	2.3278e+005	99.68109	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	0.870	PP	0.019	666.69961	0.28549	nitrogen
2	1.257		0.000	0.00000	0.00000	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

L'analyse des gaz montre bien la production d' $\text{H}_2$  et la présence en faible quantité d' $\text{N}_2$  et de  $\text{CO}_2$ . L'azote analysé provient de l'air ambiant dû à une purge insuffisante.

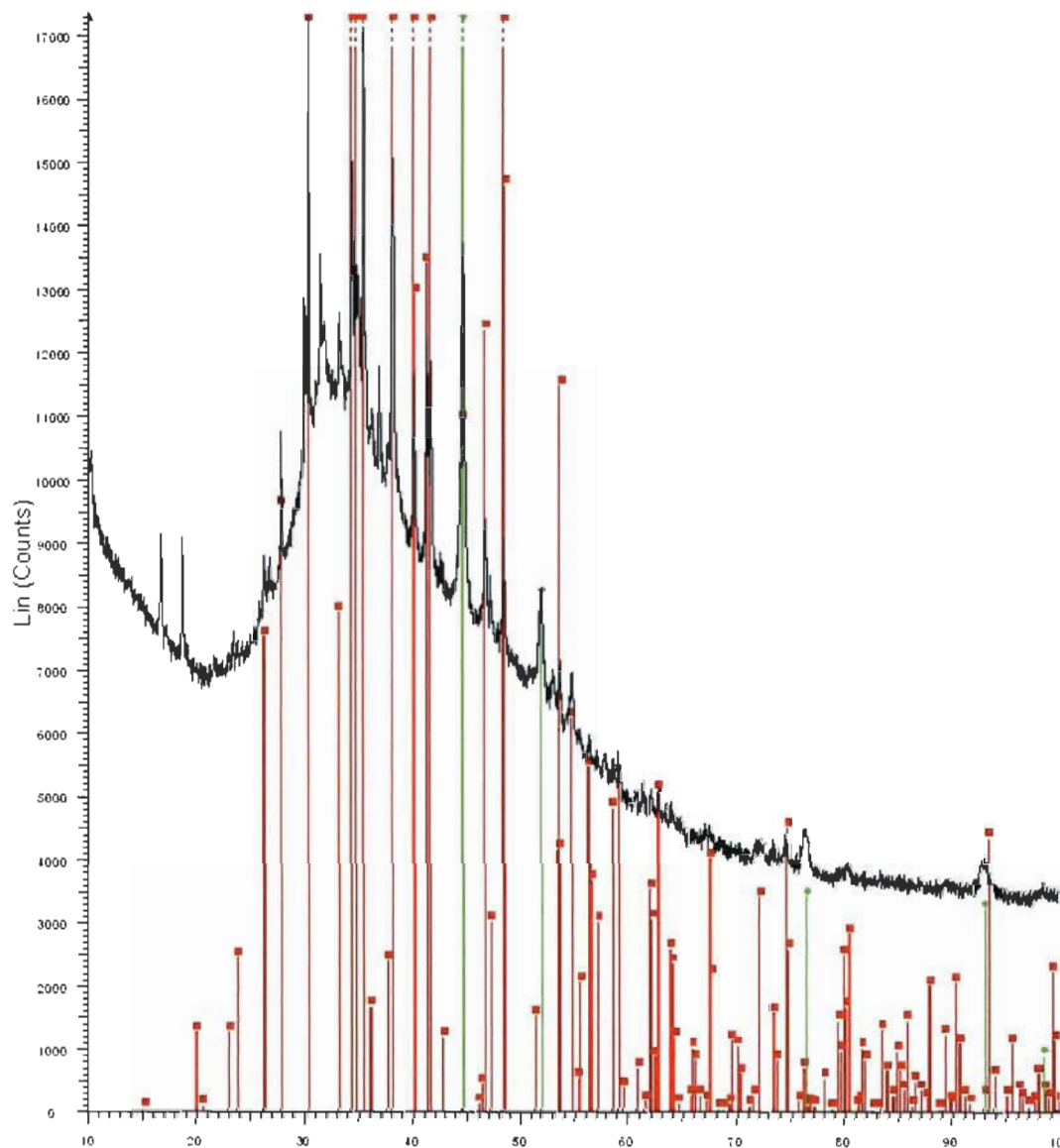


Figure 4.36 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 12 ( $T = 295-520\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Comparativement aux manipulations antérieures, le patron de diffraction présente des pics supplémentaires. Certains pics du patron ne coïncident pas avec ceux du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et du Ni. La présence de cire sur le carton ciré a provoqué la formation d'autres produits. La cire faite à base de paraffine qui est une chaîne d'hydrocarbure a possiblement formé de nouveaux composants qui sont difficilement identifiable avec une analyse au rayon X. Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et le Ni sont toujours présents dans les résidus solides à la fin de l'expérience et les conditions de nettoyage sont similaires de celles pour les résidus de bois.

### 4.13 Manipulation 13 : boues de désencrage

Les boues de désencrage sont des résidus du procédé de désencrage dans les usines des pâtes et papier. Ces boues sont constituées de charges minérales, comme du calcium, de kaolin ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) [21], de fibres courtes et fibres longues. Les fibres sont en fait de la cellulose résiduelle de très faible taille. Pour ce qui est de l'encre, elle est faite à base d'huile végétale comme le soya ou le canola. Les fibres représentent environ 20 % de la composition de ces boues alors que plus de 50 % des boues sont des matières inertes. Les coûts pour se départir de ces boues sont substantiels, c'est pourquoi de nouvelles avenues de valorisation sont recherchées. Il serait donc intéressant d'en tirer de l'hydrogène. Dans ce cas particulier, l'avantage d'utiliser une conversion thermochimique en milieu alcalin est qu'il n'est pas nécessaire de sécher ces boues avant traitement. L'apport exogène d'eau est aussi réduit car les boues en contiennent (37-45 % de siccité). Outre la cellulose résiduelle des boues qui peut contenir de l'hydrogène, il y a aussi les huiles végétales des encres qui en contiennent. Il est donc intéressant de voir l'effet des réactifs et de la conversion sur certaines composantes de ces boues. Ces boues de désencrage proviennent de l'usine P.K.F de Cascades à Kingsey Falls. Pour cette expérience, il n'y a pas eu de contrôleur de température.

La production d' $\text{H}_2$  s'est fait sur une plage de températures des gaz allant de 255 °C à 464 °C. Le Tableau 4.31 montre les conditions opératoires et le Tableau 4.32 les résultats obtenus pour la Manipulation 13.

Tableau 4.31 : Conditions opératoires de la Manipulation 13.

Conditions opératoires	Valeurs
Durée de la production $\text{H}_2$ (h)	2.25
Température d'opération (°C)	255 - 464
Coefficient $B$ de Viriel ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	ND
Coefficient $C$ de Viriel ( $\text{cm}^6/\text{mol}^2$ )	ND

Tableau 4.32 : Résultats de la Manipulation 13.

Paramètres	Résultats
Quantité H <sub>2</sub> produit (g)	ND
Présence H <sub>2</sub> dans le mélange gazeux (%)	99.68
Pression finale exercée par l'H <sub>2</sub> (KPa)	2787.50

La quantité d'H<sub>2</sub> produit provient de la cellulose et peut également provenir des autres résidus contenus dans les boues. Le temps de résidence totalisait 2.25 h. La Figure 3.37 représente l'évolution de la pression en fonction de la température.

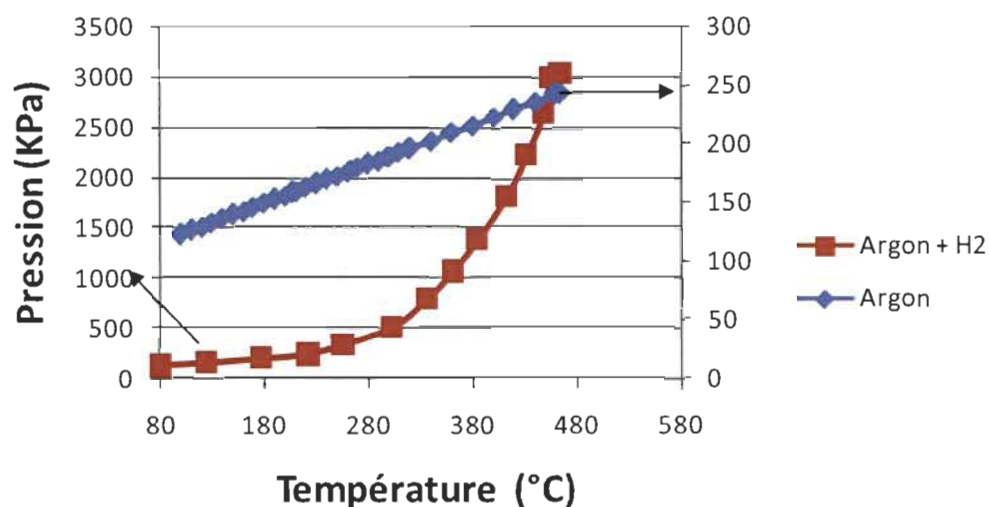


Figure 4.37 : Pression interne du réacteur en fonction de la température jusqu'à une température de 464 °C (Manipulation 13).

Comme dans les deux expériences précédentes, la température élevée est prise dans le mélange gazeux. Cette température élevée provient de l'énergie recueillie lors de l'évaporation.

La Figure 4.38 et le Tableau 4.33 présentent les résultats de l'analyse des données du Micro GC pour cette manipulation.

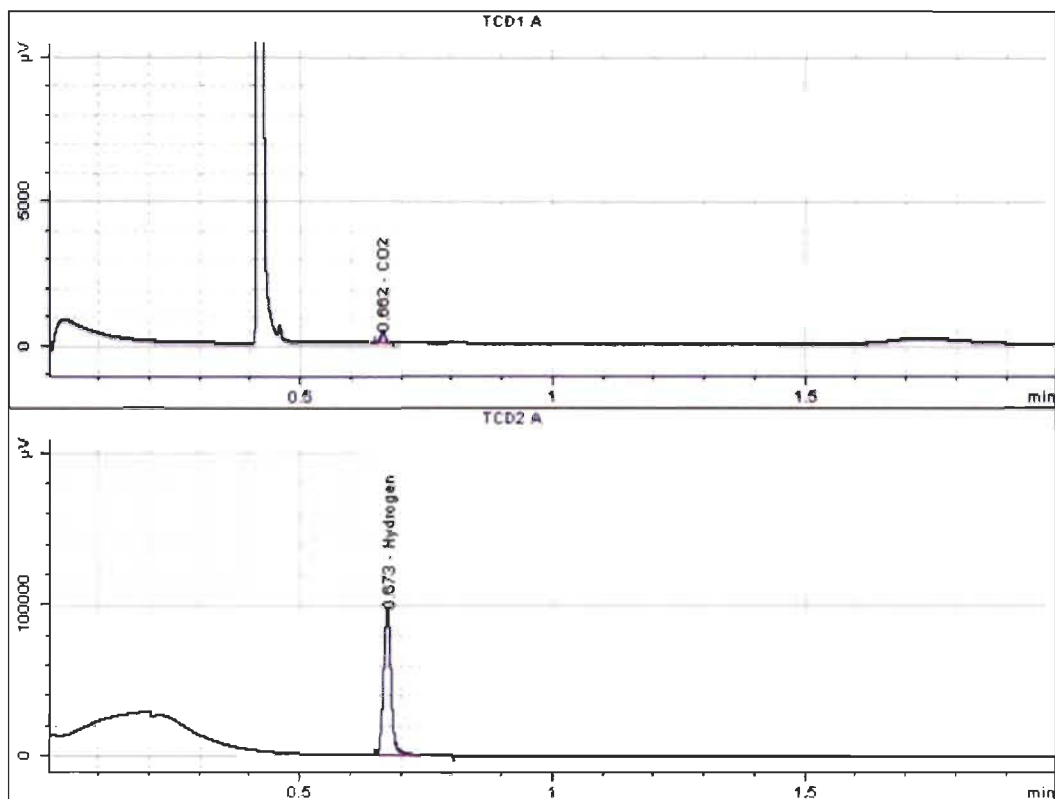


Figure 4.38 : Diagramme de détection par Micro GC des gaz pour la Manipulation 13.

Tableau 4.33 : Résultats d'analyse par Micro GC des gaz produits pour la Manipulation 13.

Signal	Temps de Rétention [min]	Type	Largeur [min]	Aire [ $\mu\text{V}\cdot\text{s}$ ]	% Aire	Nom
1	0.662	PP	0.011	261.37729	0.25852	CO2
2	0.673	PB	0.016	1.0084e+005	99.74148	Hydrogen
2	0.847		0.000	0.00000	0.00000	oxygen
2	1.025		0.000	0.00000	0.00000	nitrogen
2	1.257		0.000	0.00000	0.00000	methane
2	1.650		0.000	0.00000	0.00000	CO

L'analyse des gaz montre bien la production d' $\text{H}_2$  et la présence en faible quantité de  $\text{CO}_2$ . Dans cette expérience le  $\text{CO}_2$  peut provenir de la réaction entre le C et l'encre ou d'autres impuretés contenues dans les boues de désencrage.

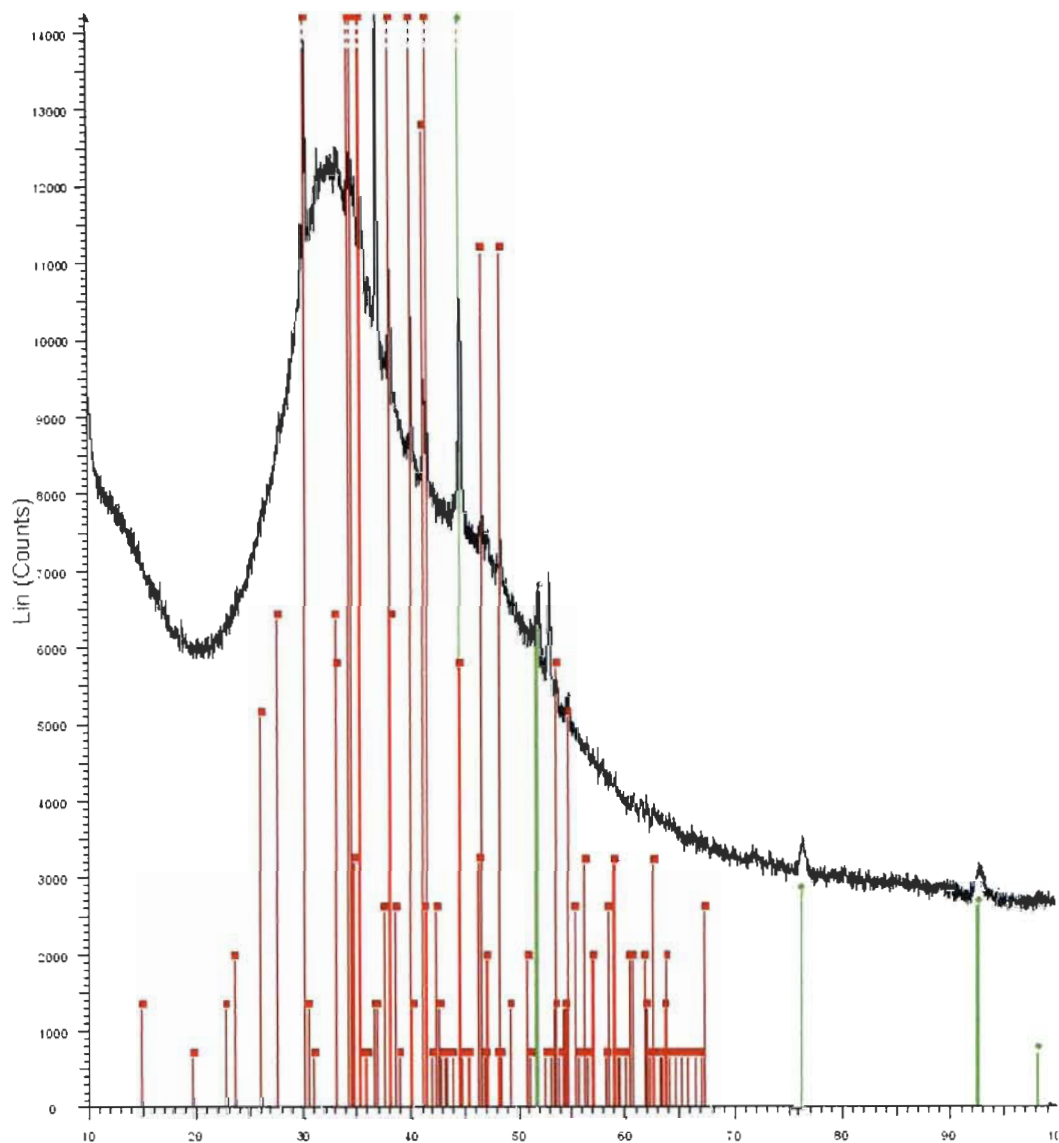


Figure 4.39 : Patron de diffraction rayons-X pour la Manipulation 13 ( $T = 255 - 464\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  est en rouge et le catalyseur Ni/Al-Si est en vert.

Le patron de diffraction au rayon X présente des zones imprécises, les pics ne sont pas bien définis, il est donc difficile d'identifier les produits solides contenus dans le réacteur à la fin de l'expérience. Les pics en rouge montre la formation de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et les pics en vert la présence du catalyseur, soit le Ni / $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le patron de diffraction a une tendance différente comparativement aux autres expériences faites avec de la cellulose et du bois. Certains pics du patron ne coïncident pas avec ceux du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et du catalyseur. Ces pics peuvent représenter des composants organiques, des composés à base de silicium (Si), d'aluminium (Al) et de calcium (Ca). Afin d'obtenir des plus amples précisions sur ces



composés, une analyse plus détaillée est nécessaire. Cette analyse au rayon X est peu surprenante, car à l'œil il est possible de constater une substance jaunâtre, visqueuse dans le réacteur à la fin de la réaction, voir Figure 3.40. Cette substance jaunâtre huileuse est l'encre qui a réagi lors de la conversion thermochimique. Le fait que le mélange des produits dans le réacteur à la fin de la manipulation est visqueux, simplifie la tâche de nettoyage.



**Figure 4.40 : Résidus solides présent dans le réacteur à la fin de la réaction de la Manipulation 13.**



#### 4.14 Interprétation générale des résultats

Le Tableau 4.34 compile les résultats obtenus ainsi que le pourcentage d'efficacité de conversion définit comme :

$$\% \text{ Efficacité de conversion} = \left( \frac{\text{quantité hydrogène dans cellulose}}{\text{quantité hydrogène produite}} \right) \times 100, \quad (4.2)$$

où la quantité d'H<sub>2</sub> théoriquement produite est de 2.24 g pour toutes les manipulations. La meilleure efficacité de conversion de 85.7 % fût obtenue lors de la Manipulation 5. Comme discuté dans la Section 4.4, lors de la Manipulation 4, une fuite s'est créée vers la fin de l'expérience et causant la perte du gaz produit. À cause de cette fuite, une certaine quantité d'H<sub>2</sub> a été perdu.

Tableau 4.34 : Compilation des résultats des manipulations et pourcentage d'efficacité de conversion.

Manip. :	1	2	3	4	5
Durée (h)	3.00	4.33	5.83	1.5	1.25
Temp. (°C)	277-317	255-311	225-253	300	298
Quant. H <sub>2</sub> (g)	-	-	-	1.71	1.92
% H <sub>2</sub>	98.39	99.68	99.83	99.46	99.63
% Efficacité	-	-	-	76.3	85.7
Manip. :	6	7	8	9	10
Durée (h)	2.25	2.75	4.00	5.75	3.75
Temp. (°C)	264	261	238	229	206
Quant. H <sub>2</sub> (g)	1.80	1.57	1.28	1.08	0.74
% H <sub>2</sub>	99.46	98.54	97.50	99.82	99.63
% Efficacité	80.4	70.1	57.1	48.2	33.0

On remarque d'abord qu'en diminuant la température d'opération le nombre de moles d'H<sub>2</sub> produit diminue également. La température a donc un impact direct sur le temps de rétention ainsi que le nombre de moles produit. La température a également un impact sur les produits solides à la fin de la réaction. À une température de 298 °C, le solide récolté à la fin de l'expérience est composé de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du catalyseur. En diminuant la

température, il se forme du carbonate de sodium trihydraté ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) qui résulte d'une réaction du  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  avec l'eau.

Les résultats obtenus avec le chromatographe Micro GC révèlent également que malgré les purges (généralement 3 fois) effectuées avant les expériences, une certaine quantité d'air résiduel demeure dans le réacteur. Dans certain cas, il y a production de méthane qui résulte d'une réaction incomplète du carbone avec le sodium et l'oxygène pour former le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Les Figures 4.41 et 4.42 sont les courbes compilant l'ensemble des manipulations du nombre de moles d' $\text{H}_2$  produit en fonction de la température et de la pression, respectivement. Dans cette compilation des données, la Manipulation 4 est exclue à cause de la fuite qui a permis au gaz produit de s'échapper du réacteur. À cause de cette fuite, la pression finale est erronée ainsi que le nombre de mole d' $\text{H}_2$  produites. On conclut que la température est le facteur dominant pour obtenir une bonne efficacité de conversion et un temps de résidence court. Selon la Figure 4.41, le nombre de mole d' $\text{H}_2$  est proportionnel à la température maximale de la manipulation, jusqu'à environ 260 °C. À plus haute température, la production d' $\text{H}_2$  semble vouloir plafonner.

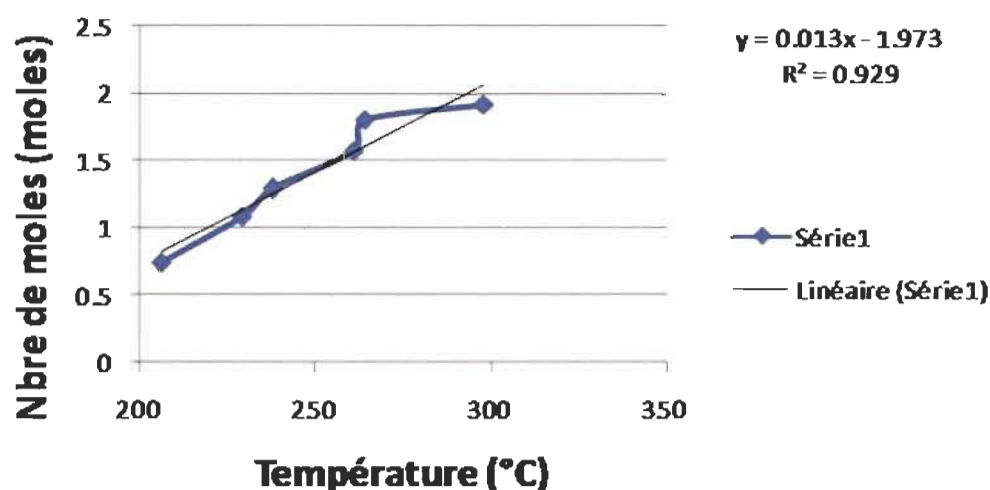


Figure 4.41 : Compilation des résultats des manipulations du nombre de moles d' $\text{H}_2$  produit en fonction de la température.

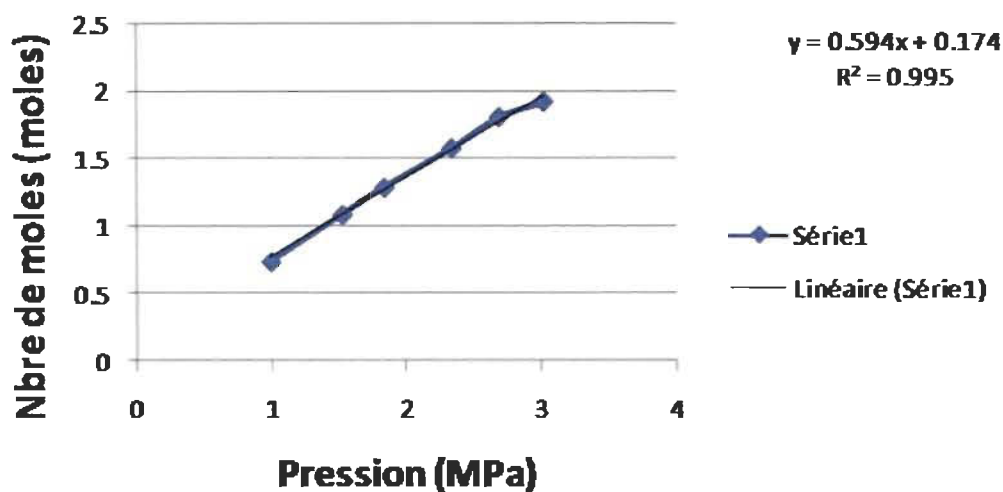


Figure 4.42 : Compilation des résultats des manipulations du nombre de moles d'H<sub>2</sub> produit en fonction de la pression.

Trois résidus cellulosiques ont été testé et de l'H<sub>2</sub> hautement pur a été généré. La meilleure réaction a été obtenue avec les copeaux de bois (100 % H<sub>2</sub>) en raison de son l'homogénéité. Les copeaux de bois ne contiennent pas de paraffine et plastique par rapport au carton ciré et moins de matières inertes par rapport aux boues de désencrage. En absence de ces contaminants, la réaction peut se produire complètement. Somme toute, ce travail démontre qu'il est possible de produire de l'H<sub>2</sub> avec la configuration du réacteur testé et les réactifs utilisés à partir de différents types de résidus cellulosiques.

Le traitement antiadhésif appliqué aux parois internes du réacteur n'a pas eu les effets espérés. Lors des premières expériences le traitement n'a pu résister à une opération à haute température. Le polissage électrochimique n'a pu être utilisé pour les autres manipulations. Le carbone se retrouvait sous forme de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, donc il ne formait pas de résidus goudronnés sur les parois internes. À haute température, il était nécessaire de dissoudre le produit solide, constitué de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et de Ni, dans de l'eau mélangé avec de l'acide chlorhydrique pour faciliter le nettoyage. A basse température, lorsqu'il y avait présence de carbonate de sodium trihydraté (Na<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O), les résidus solides se retiraient sans aucun problème du réacteur et le réacteur lui-même se lavait facilement.

Bien que les résultats obtenus soient concluants, il est toujours possible d'optimiser le rendement. Pour le prochain montage expérimental, il est recommandé de préparer un système où il est possible d'injecter les réactifs (biomasse + NaOH + Ni/ Al-Si + H<sub>2</sub>O) à

une température précise et être en mesure de déterminer exactement les quantités d'H<sub>2</sub> et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> produite. Un système d'acquisition de données avec des capteurs de pression et de température permettrait d'obtenir des résultats plus précis que de prendre les données de manière manuelle. Il est aussi recommandé d'ajouter plus d'eau lors du mélange initial afin de faciliter le nettoyage du réacteur. La Figure 4.43 représente le diagramme de procédé du troisième montage. Le prototype du second montage est disponible en Annexe.

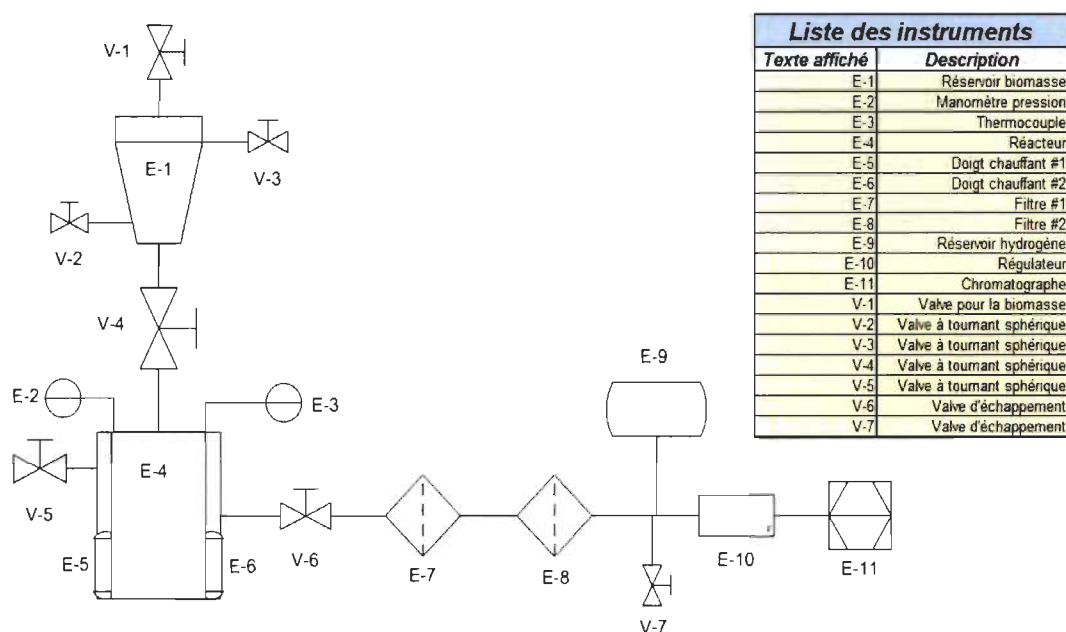


Figure 4.43 : Schéma du troisième montage

Les modifications apportées au montage ont permis d'arriver à une configuration efficace. Ce montage permet de préchauffer le réacteur à la température désirée et d'introduire la biomasse par la suite. Le principe est simple, il suffit d'insérer tous les réactifs dans le réservoir conique par la valve supérieure. Faire une purge du réservoir et du réacteur avec de l'argon. Préchauffer le réacteur à la température désirée. La température atteinte, ouvrir la valve dans le bas du réacteur pour que les réactifs puissent se diriger vers le réacteur. La descente peut être accompagnée par une pression supplémentaire exercée par l'argon tout en contrôlant le débit entrant. Fermer la valve inférieure du réservoir conique et attendre que la réaction se produise.

#### 4.15 Bilan énergétique

Lors des Manipulations 4 à 10, 15 g de celluloses a réagit avec le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , l'eau en présence de Ni pour produire de l' $\text{H}_2$ . Théoriquement la quantité d' $\text{H}_2$  produite serait de 2.24 g et 59 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Le Tableau 4.34 répertorie la quantité d' $\text{H}_2$  produit pour chaque manipulation. Selon l'Équation (4.3) il est possible de déterminer la quantité d'énergie produite :

$$\text{Quantité } H_2 [\text{Kg}] \times 141.9 \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{Kg}} \right] = \text{Énergie disponible } [\text{MJ}] \quad , \quad (4.3)$$

où 141.9 MJ/Kg [1] représente le pouvoir calorifique moyen de l' $\text{H}_2$ . Voici un exemple avec les données de la Manipulation 5 où une quantité de 1.92 g d' $\text{H}_2$  a été produite :

$$0.00192 [\text{Kg}] \times 141.9 \left[ \frac{\text{MJ}}{\text{Kg}} \right] = 0.2724 \text{ MJ} = 272.4 \text{ kJ}.$$

Selon la thermodynamique, la quantité d'énergie théorique nécessaire pour monter à une certaine température suit l'Équation (4.4) [19] :

$$Q = C_p \times \Delta T \times m \quad , \quad (4.4)$$

où  $Q$  est la quantité d'énergie requise,

$C_p$  est le coefficient de chaleur massique de l'acier inoxydable,

$\Delta T$  est la variation de température, et

$m$  est la masse qui doit être chauffée, ici c'est le poids du réacteur.

L'Équation (4.4) ne tient pas compte des pertes. Le poids total du réacteur est de 8.95 kg. Le coefficient de chaleur massique est 0.515 kJ/kg/K. Voici un exemple avec les données de la Manipulation 5 où la température d'opération fût de 298 °C. La température ambiante au début de la réaction est 27 °C, ce qui donne un  $\Delta T$  de 271 K. En portant ces valeurs dans l'équation (4.4) on obtient :

$$0.515 \left[ \frac{\text{kJ}}{\text{Kg} \cdot \text{K}} \right] \times 271 [\text{K}] \times 8.95 [\text{Kg}] = 1248.97 \text{ kJ}.$$

Selon ces calculs, la production d' $\text{H}_2$  nécessite 1248.97 kJ et ne produit que 272.4 kJ. Il

est bien de rappeler que le réacteur est très grand pour la quantité de matière utilisée. Il est possible de mettre davantage de résidus cellulosiques à l'intérieur et d'autre part, lors des expériences il n'y a pas eu d'optimisation de la zone de chauffage, c'est-à-dire que les brides sont chauffées alors que cette opération n'est d'aucune utilité. Il est bien de rappeler que le but de ce mémoire est de produire de l'H<sub>2</sub> et non d'optimiser le bilan énergétique. Les prochaines conceptions sont conçues en fonction des erreurs rencontrées avec ces premiers montages et en tenant compte de l'optimisation du bilan énergétique.

Toujours en considérant les données de la Manipulation 5, il est possible d'évaluer le coût de production qui se calcule selon l'équation :

$$CE + CMP = CTP, \quad (4.5)$$

où  $CE$  = coût en électricité,

$CMP$  = coût matière première, et

$CTP$  = coût total de production.

Le coût de l'électricité se calcule comme suit :

$$CE = \text{Quantité d'énergie requise}[kWh] * 0.0684 \left[ \$/kWh \right] = \quad (4.6)$$

$$1248.97 [kJ] = 1248.97 [kW s] \times \frac{1 h}{3600 s} = 0.347 kWh =$$

$$0.347 kWh * 0.0684 \left[ \$/kWh \right] = 0.0237 \$ ,$$

où 1248.97 kJ représente la quantité d'énergie nécessaire (sans les pertes),

0.0684 \$/kWh représente le coût moyen d'électricité pour le tarif G [22].

Le coût de la matière première consiste en celui du NaOH et du Ni (on néglige le coût de la cellulose) :

$$CMP = \text{Coût du NaOH} + \text{Coût Ni} = \quad (4.7)$$

$$44.4 [g] \times 0.052 \left[ \$/g \right] + 6[g] \times 0.337 \left[ \$/g \right] = 4.33 \$ ,$$

où 0.052 \$/g représente le coût d'achat pour le NaOH, et

0.337 \$/g représente le coût d'achat pour le Ni.

Le coût total de production selon l'Équation (4.5) :

$$CE + CMP = CTP = 0.0237 + 4.33 = 4.35 \$.$$

Selon ces derniers calculs, le coût pour la conversion de 15 g de cellulose à 298 °C et qui produit 1.92 g d'H<sub>2</sub> est de 4.35\$, ce qui revient à un coût unitaire de 2.27 \$/kg. Ce coût de production concorde avec l'intervalle des coûts suggéré par la compagnie *Energy Conversion Devices* [16].

Ces calculs sont effectués pour des quantités de laboratoire et aucune optimisation n'est faite. Sur une échelle industrielle, le prix des matières premières se voient à la baisse ainsi que le coût de l'électricité. Ce qui est important de considérer dans le procédé de conversion thermochimique est la réduction de CO<sub>2</sub> par rapport au reformage du gaz naturel qui est présentement utilisé pour la production d'H<sub>2</sub>.

Un scénario de référence [23] (voir paragraphe suivant) est basé sur la production commerciale conventionnelle d'H<sub>2</sub> par vapo reformage du gaz naturel (SMR – *Steam Methane Reforming*). C'est un procédé à trois systèmes dont le premier est le réacteur SMR (900 °C), le second est un réacteur qui converti le CO en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> (WGS – *Water Gas Shift*, 400 °C) et le troisième est un système de purification (PSA – *Pressure Swing Adsorption*). Les coûts énergétiques et de capitalisation sont donc très importants. La technologie que nous développons ne requiert qu'un seul réacteur opérant à des températures inférieures à 300 °C et un système relativement simple de purification puisqu'elle a le potentiel de produire 100 % d'hydrogène.

Selon le scénario de référence, une usine typique peut produire environs 1.5 million de Nm<sup>3</sup> d'H<sub>2</sub> par jour, ce qui représente approximativement 135 t (134 850 kg) d'H<sub>2</sub>. L'énergie totale consommée est de 50.9 MWh/jour (183.2 MJ/jour). Ce total comprend l'énergie contenue dans le CH<sub>4</sub> qui est utilisé par le processus. L'énergie électrique requise quant à elle est de 42.6 MWh/jour. Si on suppose qu'une usine opère typiquement 300 jours par année, cela donne comme consommation électrique 12 750 MW/an. Pour la technologie proposée dans notre projet, on peut faire l'hypothèse raisonnable que notre

technologie utilisera moins de la moitié de l'énergie totale du scénario de référence soit 6 375 MW/an ( $6\,375 \times 10^3$  kW/an).

Selon le rapport cité dans le scénario de référence, le procédé SMR produit 10.621 tonnes de CO<sub>2</sub> par tonne d'H<sub>2</sub>. Pour une usine produisant 1.5 million Nm<sup>3</sup>/jour (135 t), cela représente 1 434 t de CO<sub>2</sub>/jour. Si on suppose qu'une usine opère typiquement 300 jours par année, cela donne 430 mille tonnes de CO<sub>2</sub> (430 200 t/an).

Puisque notre technologie transforme le carbone de la biomasse en matière solide (cendre et bicarbonate de soude), elle n'émet pas de CO<sub>2</sub>. De plus, la technologie dans ce projet utilisera l'électricité produite au Québec et qui n'émet pratiquement pas de CO<sub>2</sub>. Ceci représente donc 100 % de réduction du CO<sub>2</sub> soit 135 tonnes.



## Conclusion

Les travaux ont permis de concevoir un réacteur à biomasse pour produire de  $H_2$  et de valider une conversion thermochimique innovatrice qui permet de convertir des résidus cellulotiques en  $H_2$ . La conversion thermochimique s'effectue à une température inférieure à 300 °C avec l'aide d'un catalyseur à base de nickel supporté par du Al-Si. Une telle conversion n'a jamais été répertoriée dans la littérature. La formule chimique utilisée respecte l'équation suivante :



Plusieurs résultats ont été obtenus à des températures variant entre 206 et 300 °C et dans tous les cas, des gaz avec une forte proportion d' $H_2$  a été obtenu alors que le résidu de la réaction était du  $Na_2CO_3$  (valorisable) et le catalyseur (recyclable). Les meilleures expériences étaient les suivantes :

- La Manipulation 5 donne les meilleurs résultats. Une température d'opération à 298 °C, une durée de 1 h 25 min, une efficacité de 85.7 % avec 1.92 g d' $H_2$  produit. Le patron de diffraction de rayon-X montre la présence de ( $Na_2CO_3$ ) et du catalyseur. Une température d'opération près de 300 °C permet au NaOH de réagir complètement avec le carbone présent dans la cellulose et d'obtenir du  $Na_2CO_3$  sec. La Manipulation 9 à une température d'opération à 229 °C. Le temps de réaction est de 5 h 75 min avec 1.08 g d' $H_2$  produit, ce qui donne une efficacité de 48.2 %. Le patron de diffraction de rayon-X dévoile la présence de  $Na_2CO_3$ , du Ni/ Al-Si et du  $Na_2CO_2 \cdot 3H_2O$ . Cette dernière provient d'un mélange de  $Na_2CO_3$  avec de l'eau condensé.

Il est possible de conclure qu'à haute température, la réaction s'effectue complètement alors qu'il n'y a pas de vapeur d'eau générée. Tandis qu'à basse température, il y a génération de vapeur d'eau. Elle demeure effectivement dans le réacteur jusqu'à la fin de l'expérience et une fois condensée, elle se mélange avec une partie du  $Na_2CO_3$  pour former  $Na_2CO_2 \cdot 3H_2O$ . Certaines fuites sont présentes dans le montage, ce qui occasionne une baisse de pression et diminuent l'efficacité de la réaction. Suite à une compilation des

données, il y a une corrélation entre le nombre de moles produites et la pression du système qui est représenté par l'équation suivante :

$$\text{Nombre de moles} = 0.594 x + 0.174.$$

Le traitement antiadhésif appliqué sur les parois interne du réacteur n'a pas donné l'effet escompté, soit de faciliter le nettoyage du réacteur. Le système de mélange avec une hélice entraînée par un arbre occasionne des fuites au niveau de la jonction entre le dessus du réacteur et l'arbre d'engrenage. Il n'a pas été utilisé lors des expériences. Nous avons également réussi avec succès la gazéification de copeaux de bois, de cartons cirés et de boues de désencrage en produisant de l'H<sub>2</sub> pure à plus de 99 % alors que le carbone et autres matières inertes se retrouvaient sous forme solide (et facilement récupérables).

L'hydrogène produit par conversion thermochimique rehausse la qualité des produits fait à partir d'H<sub>2</sub> comme dans la ramification de pétrole et de biocarburants [24]. Lors de sa production, aucune émission de gaz à effet de serre est produit (CO<sub>2</sub>, CO) et elle se fait à basse température (300 °C). Cette technologie permet de diversifier les produits et coproduits de résidus forestiers, décentraliser les ressources et accroître l'économie régionale. Cette conversion thermochimique facilitée en milieu alcalin génère de l'H<sub>2</sub> pure sans recourir à une étape de nettoyage et permet d'obtenir un coproduit (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) qui est non toxique et réutilisable.

Les prochains travaux consisteront d'appliquer de nouveaux moyens pour réduire la température d'opération et le temps de résidence. L'usage de cavitation acoustique mérite une attention particulière. De très nombreuses publications ont démontré que beaucoup de procédés chimiques pouvaient être considérablement activés en présence de cavitation acoustique surtout dans le domaine de la chimie organique [25]. Des expériences sont actuellement en cours afin de convertir la cellulose en H<sub>2</sub> avec un système de cavitation acoustique. La cavitation acoustique diminuerait l'énergie nécessaire pour le chauffage du four, donc des coûts d'opération plus faibles.

La conversion de la biomasse forestière, que l'on retrouve en grande quantité sur le sol canadien, est une source importante d'énergie renouvelable. Elle est déjà utilisée pour fournir de la chaleur par combustion, mais il est important d'aller au-delà de la

combustion et d'en tirer le maximum d'énergie propre et de produits et coproduits à valeur ajoutée. Les prochaines années seront marquées par une ère de changement où on s'intéresse aux constituants de la matière et non à l'état de cette dernière. Les expériences réalisées dans ce travail font partie des projets innovateurs qui subviendront aux besoins des futures générations en respect avec le développement durable. Ces travaux contribueront entre autre à la prise de décisions stratégiques dans un contexte de bioraffinage forestier en région.

## Bibliographie

1. [http://fr.wikipedia.org/wiki/Pouvoir\\_calorifique](http://fr.wikipedia.org/wiki/Pouvoir_calorifique).
2. Browne T, Paice M, Jemaa N, Paleologou M, Zhang X, Champoux M, Leclerc N. Le bioraffinage forestier: possibilité pour les entreprises québécoises des pâtes et papiers, 2009, Ministère des ressources naturelles et de la Faune: Québec.
3. Zins Beaudesne et associés. Étude d'opportunités et de marché de la filière bioénergétique pour la région du Haut-Saint-Maurice, 2009, Société d'aide au développement à la collectivité du Haut-Saint-Maurice: Montréal.
4. B.W. Macloy and associates. Estimation de la production, de la consommation et des surplus de résidus de bois d'usines au Canada, 2004, Ressources naturelles Canada et Association des produits forestiers du Canada.
5. Ni M, Leung D.Y.C, Leung M.K.H, Sumathy K. An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel Processing Technology*, 2006. 87: p. 461-472.
6. Hamelin, J., Feasibility study of using biomass byproducts from canadian industries to produce hydrogen, 2007, Hydrogen Research Institute. p. 37-44.
7. Jalan R.K, Srivastava V.K. Studies on pyrolysis of a single biomass cylindrical pellet-kinetic and heat transfer effects. *Energy Conversion and Management*, 1999. 40: p. 467.
8. Evans R, Boyd L, Elam C, Czernik S, French R, Feik C, Philips S, Chaornet E, Parent Y. Hydrogen from biomass-catalytic reforming of pyrolysis vapors, 2003, National Renewable Energy Laboratory.
9. Demirbas A. Hydrogen production from biomass by the gasification process. *Energy Sources*, 2002. 24: p. 59.
10. Asadullah M, Tomishige K, Fujimoto K. A novel catalytic process for cellulose gasification to synthesis gas. *Catalysis Communication*, 2001. 2: p. 63-68.
11. Lin S.Y, Suzuki Y, Hatano H, Harada M. Hydrogen production from hydrocarbon by integration of Water-Carbon Reaction and Carbon Dioxide Removal (HyPr-RING) Method. *Energy Fuels*, 2001. 15: p. 339.
12. Ishida M, Otsuka K, Takenaka S, Yamanaka I. One-step production of CO- and CO<sub>2</sub>-free hydrogen from biomass. *Journal of Chemical Technology and*

- Biotechnology, 2005. 80: p. 281–284.
13. Ishida M, Toida M, Shimizu T, Takenaka S, Otsuka K. Formation of Hydrogen without CO<sub>x</sub> from Carbon, Water, and Alkali Hydroxide. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2004. 43: p. 7204-7206.
  14. Ishida M, Takenaka S, Yamanaka I, Otsuka K. Production of CO<sub>x</sub>-Free Hydrogen from Biomass and NaOH Mixture: Effect of Catalysts. *Energy & Fuels*, 2006. 20: p. 748-753.
  15. Reichman, B., et al., Progress in development and commercialization of base-facilitated reforming (BFR) technology, 2008, National Hydrogen Association Annual Hydrogen Conference 2008. p. 1-12.
  16. Reichman B, Mays W, Strebe J, Fetcenko M. Ovonc Renewable Hydrogen (ORH)- low temperature hydrogen from renewable fuels. *International Journal of Hydrogen energy*, 2010. 35: p. 4918-4924.
  17. Onwudili J.A, Williams P.T. Role of sodium hydroxide in the production of hydrogen gas from the hydrothermal gasification of biomass. *International journal of hydrogen energy research*, 2009. 34: p. 5645-5656.
  18. Hocheng H, Kao P.S., Chen Y.F. Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2001. Vol. 10 (4): p. 413-418.
  19. Van Wylen G.J, Sonntag R, Desrochers P. *Thermodynamique appliquée*, 2e édition, ed. ERPI1992.
  20. Sengers J.V, Kayser R.F, Peters C.J, White H.Jr. *Equations of state for fluids and fluid mixture*, ed. Elsevier 2000.
  21. Florin N, Harris A. Hydrogen production from biomass. *Environmentalist*, 2007.
  22. <http://www.hydroquebec.com/publications/fr/tarifs/index.html>.
  23. Spath, P.L, Mann M.K. Life Cycle Assessment of Hydrogen Production via Natural Gas Steam Reforming 2001, National Renewable Energy Laboratory. p. 33.
  24. Geo V.E, Nagarjan G, Nagalingam B. Studies on dual fuel operation of rubber seed oil and it's bio-diesel with hydrogen as the inducted fuel. *International journal of hydrogen energy*, 2008. 33: p. 6357-6367.

25. Mason, T.J. Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future. *Ultrasonic Sonochemistry*, 2003. 10(4-5): p. 175-179.

## **Appendice I : Dessin technique des réacteurs**

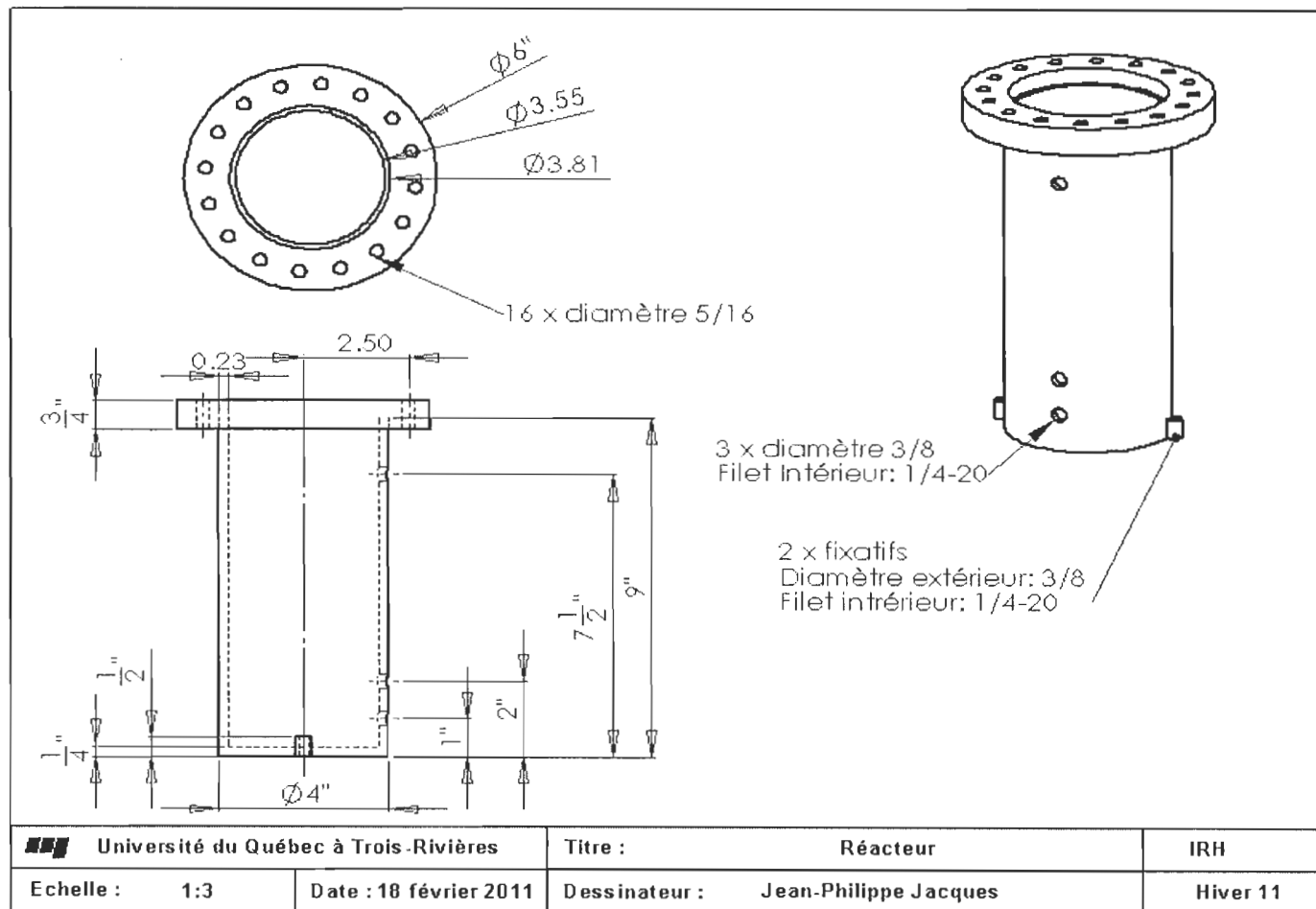


Figure I.1 : Plan de conception du premier réacteur.



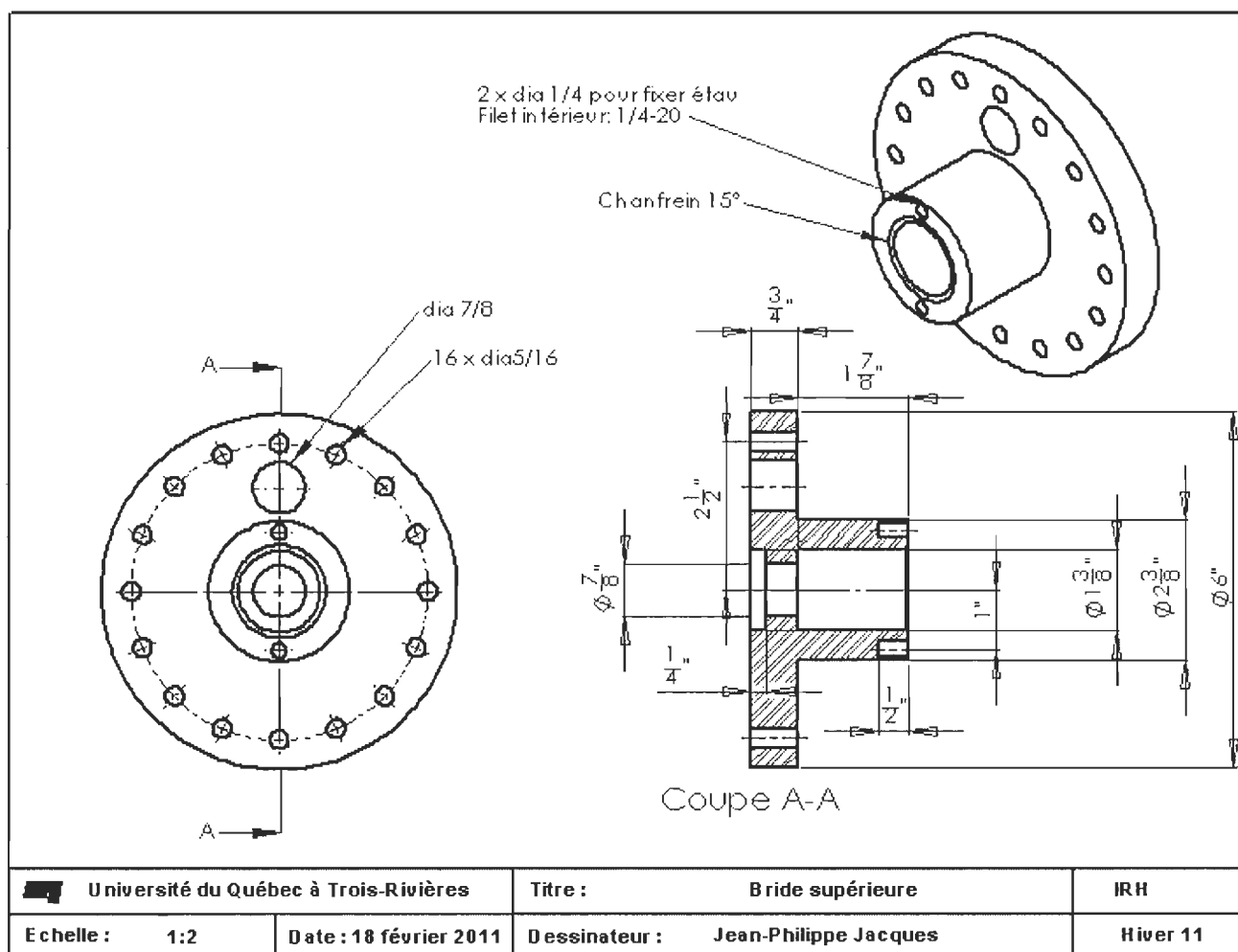


Figure I.2 : Plan de conception de la bride supérieure.

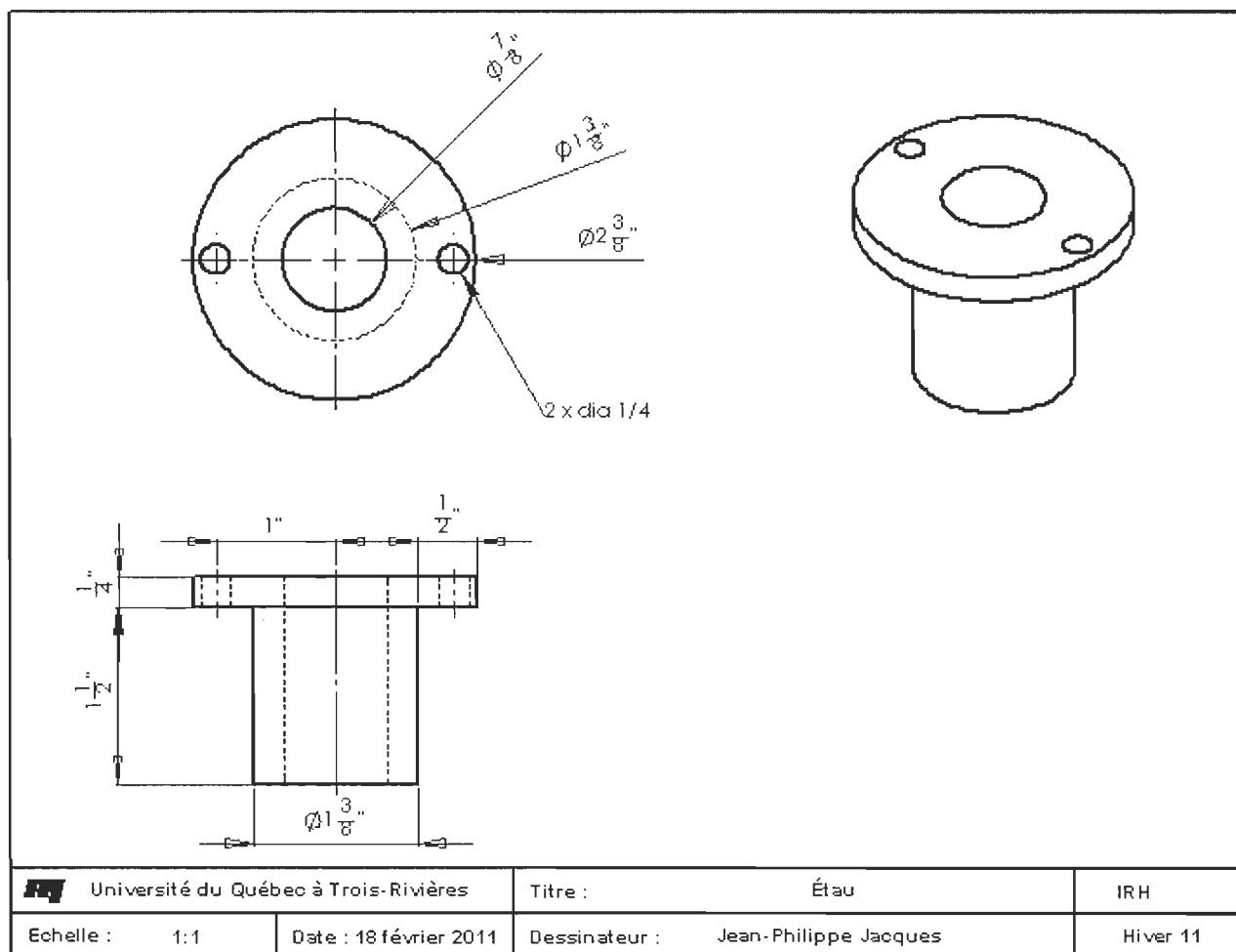


Figure I.3 : Plan de conception de l'étau.

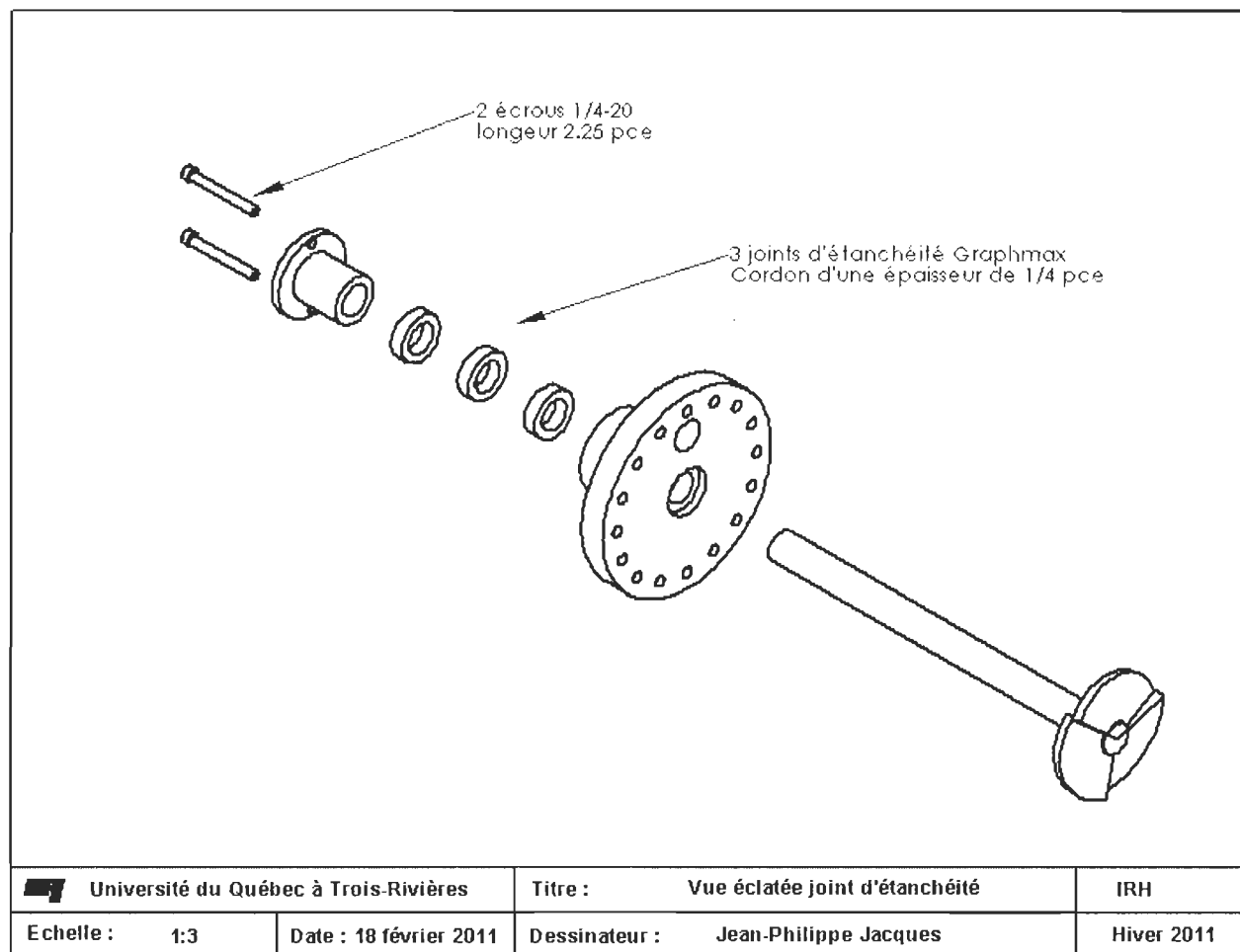


Figure I.4 : Vue éclatée du système de mélange.

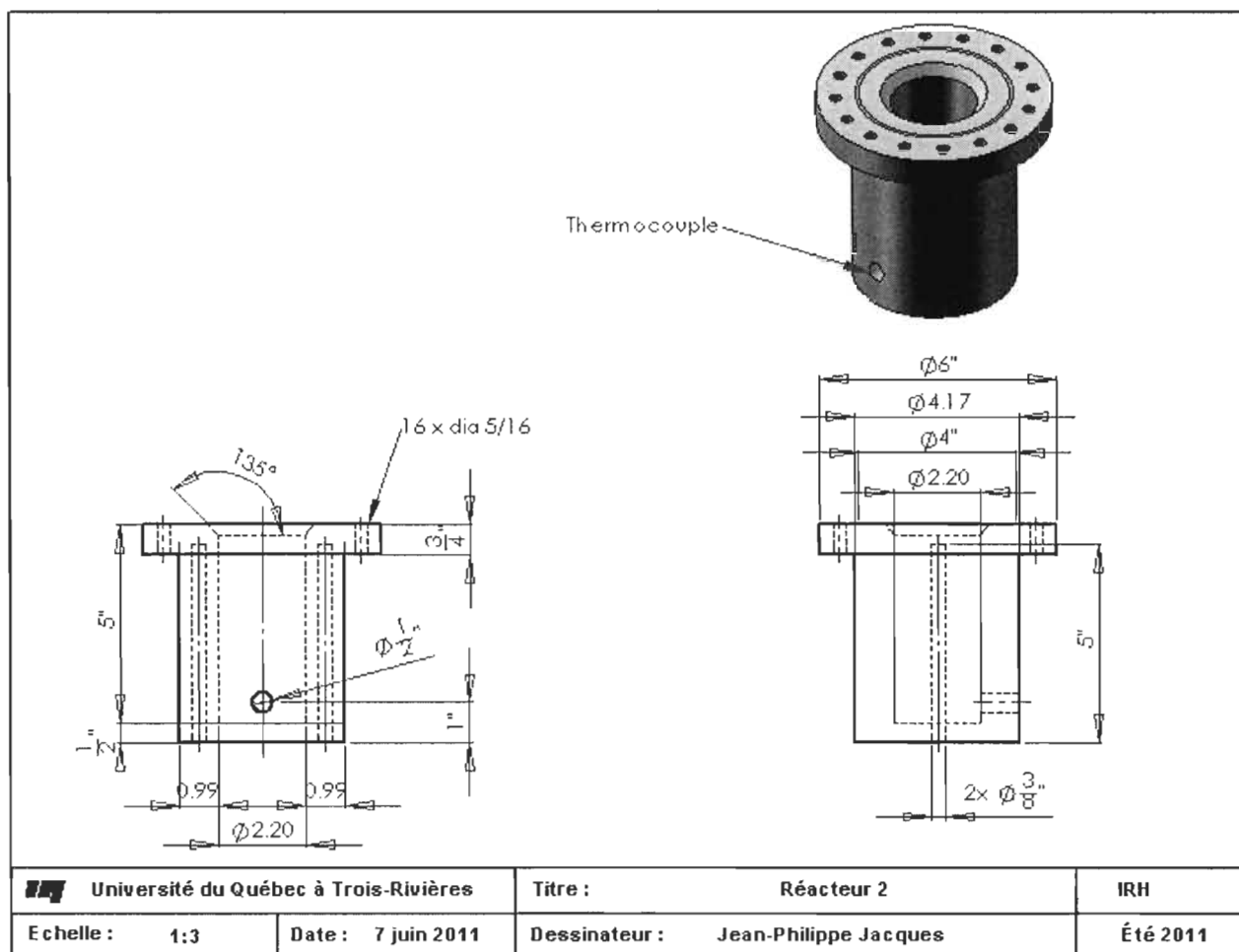


Figure I.5 : Plan de conception du deuxième réacteur.

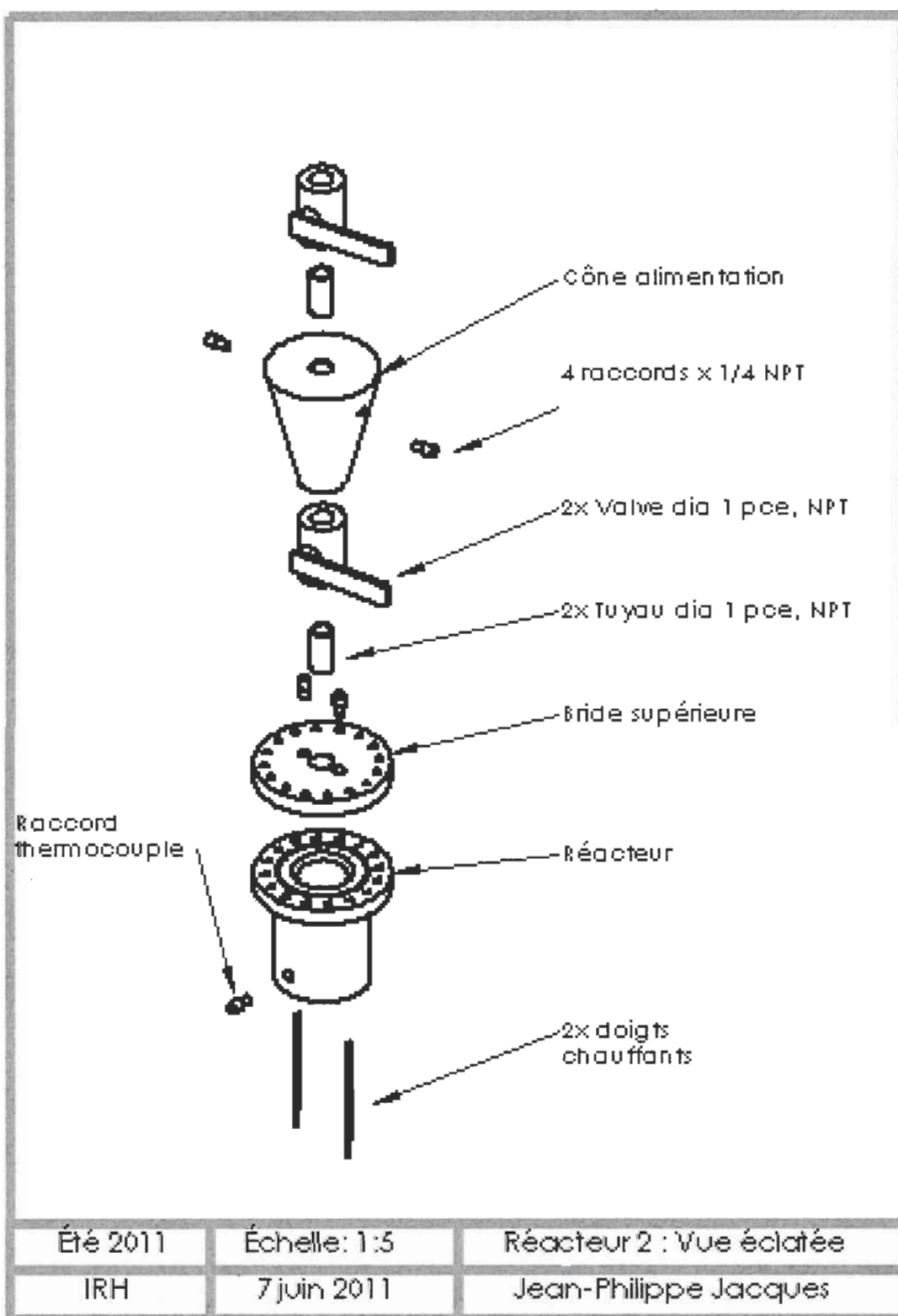


Figure I.6: Vue éclatée du second montage