

## **Prévision de la durée de vie et choix optimal des céramiques de parois des réacteurs de gazéification de la biomasse**

### **Mots clés**

Nouvelles énergies à basse émission de CO<sub>2</sub>, biomasse, matériaux céramiques, modélisation des couplages multiphysiques : corrosion et thermomécanique

### **Contexte et objectif de la thèse**

Le développement des énergies renouvelables, notamment la création d'une filière innovante et performante de production de biocarburant et de biosyngas à partir de la gazéification de la biomasse est un enjeu national majeur.

L'état de l'art montre qu'un certain nombre de verrous technologiques et scientifiques doivent être résolus pour mettre en service des unités industrielles dans un délai raisonnable (5 à 10 ans).

La gestion des inorganiques et le choix des matériaux (céramiques réfractaires) soumis à des interactions complexes avec leur environnement : température, pression, corrosion par les cendres fondues issues de la biomasse, sollicitations thermomécaniques constituent des défis majeurs à relever. Pour maîtriser les coûts des procédés, accroître leur efficacité énergétique et leur fiabilité technologique, il est incontournable de disposer d'une méthodologie permettant de faire un choix optimal des matériaux et des conceptions des enceintes des réacteurs qui seront mis en œuvre dans les futures installations industrielles. L'objet de la thèse est de concevoir des outils expérimentaux et de simulation numérique permettant d'étudier les mécanismes multiphysiques de dégradation des réfractaires dans les réacteurs de gazéification de la biomasse et d'en modéliser le comportement, en couplant les deux approches jusqu'à maintenant dissociées dans le domaine des réfractaires : l'approche thermochimique et l'approche thermomécanique. Cette démarche s'inscrit dans la continuité des programmes ANR Inorganique (PNRB 2005), Slugas (Bioénergie 2008), Turboplasma (Bioénergie 2009) et DRUIDE (RNMP2010)

Elle s'inscrit totalement dans le cadre de l'Equipex GENEPI (Equipement de gazéification pour plateforme innovante dédiée aux énergies nouvelles, sélectionné le 20 déc. 2011, porteur LTB CEA Grenoble) et le projet de Labex ECXTREM (Elaboration, Caractérisation, Conditions Extrêmes, Transformation, Réactivité, Energie, Matériaux, porté par le CEMHTI et le GREMI Orléans)

### **Descriptif de la thèse**

Les niveaux élevés de température dans les réacteurs de gazéification de la biomasse favorisent les réactions de conversion énergétique de la biomasse mais également les phénomènes de transport au sein des parois réfractaires chaudes des réacteurs (diffusion solide ou gazeuse, imprégnation liquide). Ce transport de réactifs au sein des parois entraîne un gradient de composition, résultant des effets conjugués du gradient de température et des composés inorganiques en présence (mettant en jeu les isothermes de réaction et de changement de phases). Cette évolution du matériau constitutif de la paroi s'accompagne d'une évolution de ses propriétés (matériau à gradient de propriétés), rendant complexe la prédiction de sa tenue mécanique en service ainsi que de sa stabilité chimique.

Cette problématique a été très peu étudiée. Une réactivité élevée et des cinétiques de transport rapides à hautes températures rendent caduques les hypothèses usuelles de découplages transport / thermochimie ou encore celle d'équilibre thermochimique macroscopique. De plus, le comportement mécanique des céramiques réfractaires à haute température présente de fortes non-linéarités fonctions de la température et du temps, induites pour partie par les réactions au sein de la phase liante du réfractaire.

Il n'existe pas aujourd'hui d'outil fiable, qu'il soit numérique ou expérimental, permettant de prédire, en fonction des matériaux sélectionnés, la durée de vie des parois dans les environnements

particulièrement sévères de gazéification. Cette problématique est un point crucial pour la fiabilisation des enceintes des réacteurs au contact des cendres liquides.

L'expérience acquise par les travaux passés (Schmitt 2000), (Poirier 2008), (Blond 2007 et 2010) a permis d'identifier des points durs scientifiques qui, bien que récurrents, n'ont jamais été traités. Il s'agit notamment de la validation des méthodes et des modèles qui se heurte au manque de données fiables.

L'approche à la fois numérique et expérimentale portera dans un premier temps sur un cas générique représentatif des mécanismes multi-physiques usuellement présents dans les procédés de gazéification à haute température. Le cas de l'imprégnation réactive d'un réfractaire d'alumine par un agent agressif liquide (laitier chaux-alumine ou silice-chaux) sous gradient thermique constitue un système chimique aux mécanismes thermochimiques identifiés. Il permettra ainsi la maîtrise des conditions environnementales nécessaires à la validation des hypothèses et méthodologies d'études proposées. Sur le plan expérimental, les dispositifs mis en œuvre (pilote de corrosion instrumenté, DRX en température, ATG/DSC ...) permettront de reproduire des phénomènes d'imprégnation corrosion sous gradient thermique et de mesurer les grandeurs macroscopiques nécessaires à la modélisation du comportement sous sollicitations chimiques-thermiques-mécaniques.

Dans un deuxième temps, l'approche sera étendue à des systèmes complexes prenant en compte des céramiques industrielles mises en contact avec des cendres liquides de biomasse (miscanthus, paille, ...) contenant de nombreux composés (CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O,...).

La confrontation des résultats expérimentaux à ceux issus de la simulation numérique permettra de valider les modèles numériques développés et de les enrichir.

### **Programme de travail détaillé de la thèse**

- 1 Conception d'un outil expérimental, réalisation du dispositif et sa qualification
- 2 Réalisation des essais et interprétation des résultats en vue d'une meilleure compréhension des mécanismes mis en jeu.
- 3 Une étude numérique exploitant les modèles développés jusqu'alors sera menée pour s'assurer de la capacité du dispositif à fournir les données utiles aux modèles jusqu'à leurs limites. Parallèlement, les possibilités de couplages directs des codes de thermochimie et de thermomécanique seront étudiées comme piste d'amélioration des modèles existants.
- 4 Confrontation modèle / expérimental qui permettra d'identifier les limites des modèles usuels et de tester les capacités réelles du couplage direct de codes.
- 5 Etude de systèmes complexes prenant en compte des céramiques industrielles mises en contact avec des cendres liquides de biomasse
- 6 Mise en place d'une méthodologie permettant de faire un choix optimal des matériaux des enceintes des réacteurs qui seront mis en œuvre dans les futures installations industrielles de gazéification de la biomasse.

### **Retombées scientifiques et environnementales**

Les méthodologies développées dans cette recherche permettront de mieux dimensionner les réacteurs de gazéification afin d'en minimiser le coût d'investissement, de fiabiliser leur technologie et d'optimiser le bilan énergétique. L'analyse du comportement des réfractaires de parois vise à minimiser leurs dégradations en contact avec les inorganiques. Cette analyse permettra de mieux adapter les matériaux.

La retombée environnementale est essentiellement liée à la mise en service d'unités de production de carburants renouvelables et de biosyngas (sans effet de serre) dont la technologie est éprouvée.

### **Références bibliographiques**

- (Schmitt 2000) Schmitt et al. *Coupling between kinetics of dehydration, physical and mechanical behaviour for high alumina castable*, Cement and Concrete Research, 30 [10] 1597-1607 (2000)
- (Blond 2007) Blond et al., *Effect of slag impregnation on thermal degradations in refractories*, Journal of American Ceramic Society, 90 [1] 154-162 (2007)
- (Prigent 2009) Prigent, *Approche multi-échelles des mécanismes de corrosion à haute température des céramiques réfractaires*, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2009
- (Poirier 2008) J. Poirier et al., *Analysis and interpretation of refractory microstructures in studies of corrosion mechanisms by liquid oxides*, Journal of the European Ceramic Society, 28 [8] 1557-1568 (2008)
- (Blond 2010) Blond, *Modélisation du comportement de structures et de matériaux aux hautes températures*, habilitation à diriger des recherches, Université d'Orléans, 2010

### **Laboratoire d'accueil et contact**

Le laboratoire d'accueil de la thèse est le CEMHTI.

Le CEMHTI, *Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation*, unité propre de Recherche du CNRS, se consacre à l'étude structurale et dynamique et aux défauts des matériaux solides et liquides soumis à des conditions extrêmes de température (jusqu'à 3000°C) ou d'irradiation. Mieux comprendre les transitions de phase solide-solide et solide-liquide, déterminer la structure atomique locale et à moyenne distance, mesurer des propriétés physico-chimiques en conditions extrêmes, tels sont les objectifs du CEMHTI.

Ce travail de thèse sera un travail collaboratif entre deux laboratoires le CEMHTI et Prisme.

Prisme est un Laboratoire Pluridisciplinaire de Recherche en Ingénierie des Systèmes, Mécanique, Énergétique dont les domaines de compétences sont la modélisation et de la simulation numérique des phénomènes couplés en mécanique du solide.

Contact :

J. Poirier [jacques.poirier@univ-orleans.fr](mailto:jacques.poirier@univ-orleans.fr) tel : 0238417051

E. De Bilbao [emmanuel.debilbao@univ-orleans.fr](mailto:emmanuel.debilbao@univ-orleans.fr) tel : 0238255696

**Date limite de candidature : 1 er mars 2012**