(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATIONEN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle
Bureau international

(43) Date de la publication internationale
23 décembre 2009 (23.12.2009)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2009/153264 A1

(51) Classification internationale des brevets :
G01N 31/10 (2006.01) *C10J 3/84* (2006.01)
G01N 31/12 (2006.01) *G01N 1/22* (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/EP2009/057477

(22) Date de dépôt international :
16 juin 2009 (16.06.2009)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0854029 18 juin 2008 (18.06.2008) FR

(71) Déposant *(pour tous les États désignés sauf US)* : **COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE** [FR/FR]; 25 rue Leblanc, Bâtiment "Le Ponant D", F-75015 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants *(pour US seulement)* : **BROTHIER, Meryl** [FR/FR]; 405 chemin du Pavillon, F-84120 Pertuis (FR). **MATHIEUX, Fabien** [FR/FR]; 7 rue Jousé d'Arbaud, F-13650 Meyrargues (FR).

(74) Mandataire : **ILGART, Jean-Christophe**; Brevalex, 3, rue du Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible)* : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés *(sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible)* : ARIPO (BW, GH,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title : DEVICE AND METHOD FOR THE IN-LINE CONTINUOUS MEASUREMENT OF THE TOTAL TAR CONCENTRATION OF A GAS STREAM THAT CAN BE AT A HIGH TEMPERATURE

(54) Titre : DISPOSITIF ET PROCEDE DE MESURE CONTINUE EN LIGNE DE LA CONCENTRATION TOTALE EN GOUDRONS DANS UN FLUX GAZEUX POUVANT ÊTRE A HAUTE TEMPERATURE

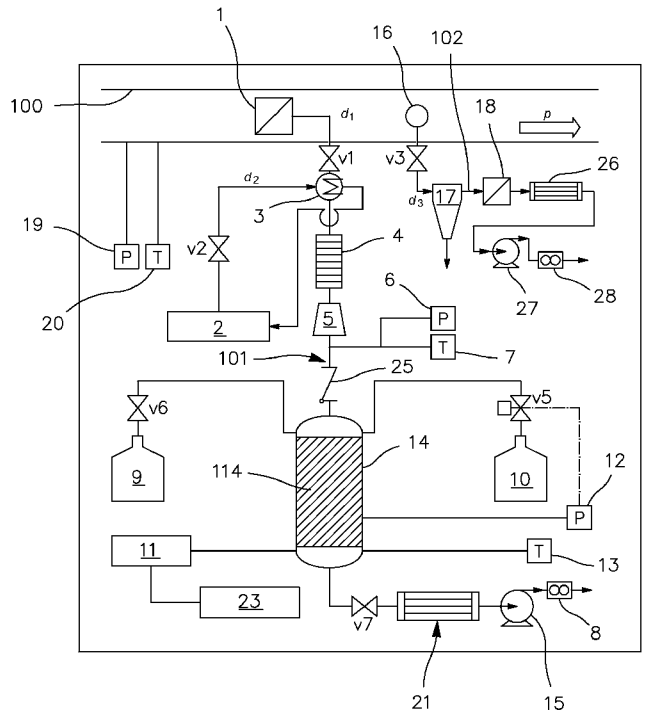


FIG. 1

(57) Abstract : The invention relates to the measurement of tar in a gas, performed by a CO_2 analyser (11) which measures CO_2 or carbon equivalent. The device comprises a catalytic bed (114) on which the gas tar coking reaction is performed and coke combustion means. The CO_2 generated by the combustion of the coke can then be quantified. Based upon knowledge of the nature of the tar, it is possible to calculate the concentration thereof. Solid tar is not measured by this device, but the concentration thereof can be measured by an auxiliary device. The invention can be used to analyse gas at high temperatures, particularly gases originating from the biomass.

(57) Abrégé : La mesure des goudrons dans un gaz est faite par un analyseur de CO_2 (11) qui mesure un équivalent carbone ou CO_2. Le dispositif comprend un lit catalytique (114) sur lequel s'effectue la réaction

[Suite sur la page suivante]

WO 2009/153264 A1

GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*

— *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2.h))*

de cokage des goudrons gazeux, et des moyens d'effectuer la combustion du coke. Le CO_2 généré par la combustion du coke peut alors être quantifié. Connaissant la nature des goudrons, il est possible de calculer leur concentration. Les goudrons solides ne sont pas mesurés par ce dispositif, mais leur concentration peut être mesurée par un dispositif auxiliaire. Application à l'analyse des gaz à haute température, en particulier issus de la biomasse.

DISPOSITIF ET PROCEDE DE MESURE CONTINUE EN LIGNE DE LA CONCENTRATION TOTALE EN GOUDRONS DANS UN FLUX GAZEUX POUVANT ÊTRE A HAUTE TEMPERATURE

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine des techniques d'analyse et de mesure de polluants dans un flux gazeux.

Plus particulièrement, elle concerne un dispositif et procédé de mesure totale pseudo-continue de goudrons d'un gaz, par mesure d'un équivalent carbone (ou équivalent CO_2), ces goudrons pouvant être à l'état de traces (< 0,1 mg/Nm^3) et à haute température (T > 800°C).

ETAT DE L'ART ANTERIEUR

Une des problématiques majeures rencontrées dans les procédés de vapo-gazéification est de pouvoir évaluer de manière continue la qualité du gaz généré afin de s'assurer que celui-ci est conforme aux exigences que requiert son application (génération d'électricité, d'énergie mécanique, de chaleur, synthèse de carburants ou encore formation d'hydrogène).

L'évaluation des spécifications du gaz de synthèse nécessite de connaître la composition du gaz et donc entre autres la concentration des différentes espèces polluantes ; il s'agit des composés soufrés, azotés, chlorés, des métaux alcalins, des poussières, des goudrons et autres composés organiques volatils.

La présence de goudrons dans les gaz issus de la gazéification pose de nombreux problèmes dans les différentes applications visées, comme par exemple la détérioration des pales des turbines ou encore la perte d'activité des matériaux catalytiques par désactivation, notamment dans les matériaux catalytiques métalliques et zéolithiques. Les goudrons peuvent poser d'autres problèmes, notamment sous l'action de la chaleur où ils donnent naissance à un dépôt de composés hydrocarbonés lourds, nommé coke, ce phénomène portant le nom de cokage. Suite à ce dépôt, les transferts de chaleur s'en trouvent modifiés. La formation de coke tend aussi à augmenter les pertes de charge dans les conduits et, en l'absence d'action corrective, finit par obstruer les canalisations des appareils. Le coke est issu d'un mécanisme complexe qui se décompose pour parts en une séquence catalytique et en une séquence thermique.

Il existe donc un réel besoin industriel de disposer d'un dispositif et procédé de mesure des goudrons présents dans un flux gazeux, même à l'état de traces, qui soit à la fois quantitatif, continu et en ligne sur un gaz éventuellement chaud.

Par ailleurs, les goudrons, en tant que sous-produits de la dégradation thermique de la matière organique, constituent de bons indicateurs en termes de suivi des procédés de vapo-gazéification. Ainsi la mesure en continu de la concentration totale en goudrons peut constituer un outil de pilotage des procédés de gazéification en vue de l'optimisation en temps réel des paramètres de ces derniers.

Or la mesure de la concentration en goudrons, présents sous forme de traces dans le flux gazeux, fait l'objet de nombreuses difficultés.

Une première difficulté est liée à la signification du terme générique « goudron », qui diffère selon le domaine d'application considéré. Dans le cadre de la pollution atmosphérique, de la métallurgie, de l'incinération de déchets, de la co-génération et de la production de carburants de synthèse, on désigne de manière générale par « goudrons » l'ensemble des composés organiques ayant une masse moléculaire supérieure à celle du benzène - soit 78 g/mol - mais il n'existe pas de définition officielle pour ce terme, et la littérature fait état d'une trentaine de définitions pour le mot « goudron » (« tar » en anglais) dont la signification fait à ce jour encore l'objet de débats. A titre indicatif nous pouvons citer quelques-unes de ces définitions : *"mélange de composés chimiques se condensant sur les surfaces métalliques à température ambiante"* ou encore "*l'ensemble des composants ayant une température d'ébullition supérieure à 150°C*".

Les goudrons couvrent un large spectre d'espèces (plus de 2000) dont les caractéristiques physico-chimiques (polarité, volatilité, masse molaire, affinité chimique) varient sur d'importantes plages de valeurs, ce qui rend particulièrement difficile l'obtention d'une mesure faisant état de la quantité totale de goudrons. Plusieurs classifications de ces différents composés ont été proposées à ce jour comme par exemple la classification de *Milne & Evans (1998)*

qui répertorie les différents goudrons en trois classes :

- *Classe 1 :* espèces primaires,
- *Classe 2 :* espèces secondaires,
- *Classe 3 :* espèces tertiaires.

Les principaux composants sont les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés organiques volatils (COV) et les phénols.

Il existe différentes techniques de mesure des goudrons mais celles-ci ne répondent que partiellement aux besoins de mesure.

A cette fin, il est souhaitable d'avoir un dispositif et une méthode qui remplissent de manière simultanée les fonctions suivantes :

- effectuer une mesure des goudrons présents à l'état de traces (à des concentrations de l'ordre du mg/Nm^3 voire inférieures) dans une matrice gazeuse ;
- effectuer une mesure quantitative de l'ensemble des goudrons, quels que soient leurs états physiques. En effet, pour estimer la qualité du gaz il est indispensable que la mesure soit représentative de la concentration totale en goudrons ;
- effectuer une mesure en temps réel, c'est-à-dire que le dispositif doit être à même de fournir une mesure toutes les minutes, ou du moins il faut que l'occurrence de mesure soit compatible avec un suivi pouvant être considéré comme continu (de l'ordre de la minute) y compris aux concentrations de traces ;

- effectuer une mesure en ligne de la concentration en goudrons d'un flux gazeux dans les conditions de température et de pression les plus proches possibles de celles régnant au point de mesure afin de limiter les erreurs de mesure liées à l'opération de prélèvement ou d'échantillonnage. Cette opération de prélèvement ne doit pas perturber le débit du flux gazeux à caractériser. Il s'agit aussi d'éviter une modification de la concentration en goudrons par un changement de valeur des paramètres de température et de pression. La température du gaz à mesurer peut se situer dans le domaine des hautes températures (T>800°C) ce qui constitue une contrainte forte en matière de mesure ;
- ne pas perturber aussi bien en amont qu'en aval le procédé industriel de production de gaz.

Les méthodes proposées à ce jour pour la détermination de la concentration en goudrons d'un gaz se répartissent en quatre grandes familles :

- une première famille qui regroupe les méthodes d'analyse basées sur la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse couplée à un détecteur. Les détecteurs les plus fréquents dans le cas de la mesure des goudrons sont le détecteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector) et le spectromètre de masse. Ce dernier est couramment utilisé pour l'analyse des gaz de combustion des aciéries. Cependant l'acquisition d'un tel appareil, qui demeure avant tout un

appareil de laboratoire, reste onéreuse et ne se révèle pas toujours apte à effectuer des mesures quantitatives à cause de la difficulté d'interprétation des chromatogrammes et de la faible répétabilité des mesures. En l'absence d'étape préalable d'étalonnage en concentration, la chromatographie ne permet pas de faire des mesures en continu pour des seuils de détection faibles (de l'ordre du mg/Nm^3). Les méthodes couramment employées pour la pré-concentration de traces sont l'extraction sur phase solide (SPE) et, depuis quelques années, la micro-extraction en phase solide (SPME). Ces techniques consistent en l'absorption ou l'adsorption d'espèces chimiques sur un support recouvert d'une espèce absorbante ou adsorbante. Il s'agit par exemple d'une fibre de silice fondue recouverte d'un polymère, qui peut être par exemple un polymère liquide tel que le polydiméthylsiloxane (PDMS). Cette étape d'échantillonnage pose différents problèmes comme la représentativité de l'échantillon liée au caractère sélectif de l'adsorbant ou de l'absorbant, ou encore la tenue en température. Par ailleurs, l'utilisation de la chromatographie en phase liquide ou phase gazeuse est peu adaptée à la mesure d'espèces dont la masse molaire est relativement importante (MM>400g/mol). Par ailleurs, la chromatographie nécessite la séparation optimisée des constituants et un étalonnage, souvent long et fastidieux pour connaître le facteur de réponse relatif à chaque

constituant, pour enfin revenir à une mesure totale utile pour l'industriel. La chromatographie ne permet donc pas d'avoir une mesure en continu de la concentration totale en goudrons d'un gaz ;

- une deuxième famille qui regroupe les méthodes dites « spectrométriques », lesquelles consistent en la mesure de l'intensité de radiations et l'analyse d'un spectre correspondant. Il s'agit par exemple de la spectrométrie infrarouge, ultraviolette (UV) ou de luminescence, de la technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy). L'avantage de l'application de l'absorption dans l'UV qui est très proche de celle de l'absorption dans l'infrarouge est que la vapeur d'eau n'y est pas un élément perturbateur. Cette dernière est utilisée par exemple pour la détection d'hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les sols contaminés comme mentionné dans le brevet EP0446975 intitulé « *Installation of the rapid analysis of tar components and method for such an analysis* ». Le brevet WO9833058 se rapporte quant à lui à une méthode pour l'analyse en ligne des hydrocarbures aromatiques polycycliques en collectant les aérosols au moyen d'un filtre et en soumettant celui-ci à une excitation via un rayonnement UV. Il s'agit ensuite de comparer l'image spectrale obtenue avec les différents spectres répertoriés dans une base de données. Une autre technique utilisée de manière courante dans le contrôle en continu des gaz de combustion est la spectrométrie

infrarouge FTIR (Fourier Transform InfraRed). Divers documents évoquent cette technique, comme par exemple les documents WO2006015660, WO03060480 et US5984998. La littérature ne fait pas mention d'une éventualité de mesurer des goudrons, les produits couramment suivis étant CO, CO_2, O_2, H_2 et H_2O. Dans notre cas, la présence de vapeur d'eau dans le gaz de synthèse est source de perturbation en absorption infrarouge. La méthode FTIR est qualitative dans le sens où elle renseigne sur la nature et la proportion de groupements atomiques et que seules les molécules asymétriques peuvent être mesurées. Une autre limitation consiste en la détermination de modèles mathématiques nécessaires à la quantification de la mesure. Le brevet WO030227650 est relatif à l'utilisation de la technique LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) en vue de la détection des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des monoaromatiques. Cette méthode, rapide, est adaptée au suivi des HAP. La technique LIBS consiste à vaporiser et ioniser sous forme de plasma les espèces échantillonnées au moyen d'un laser. Elle nécessite cependant l'utilisation d'un support sur lequel sont présentes les espèces à analyser. Elle nécessite donc une étape d'échantillonnage et ne permet pas d'avoir une mesure en ligne du gaz, au-delà d'un autre inconvénient qui est la mise en œuvre de matériels onéreux et nécessitant par ailleurs des compétences spécifiques ;

- une troisième famille qui regroupe les méthodes dites « électroniques ». Nous pouvons citer comme exemple la mesure de composés organiques par photo-ionisation ou par ionisation de flamme. Le document référencé : *O. Moersch, H. Spliethoff, K.R.G Hein, « Tar quantification with a new online analyzing method », Biomass and Bioenergy, Volume 18, 2000, pages 79-86,* fait mention d'une méthode quasi continue de détermination des goudrons au moyen de deux détecteurs à ionisation de flamme. Un premier détecteur permet de déterminer la quantité totale en hydrocarbures et le deuxième mesure la quantité en hydrocarbures non condensables. Les deux détecteurs sont placés en des points différents de la même conduite de prélèvement du gaz à mesurer et sont séparés par un filtre qui a pour but de piéger les goudrons par impaction et condensation. Une des limites de la technique à ionisation de flamme est la perturbation de la mesure par des gaz combustibles tels que CH_4, H_2 et CO, ce qui constitue une réelle limitation dans la mesure où le gaz de synthèse est un mélange de CO et H_2 et qu'il contient aussi du méthane. De plus, la réponse dépend de la concentration en oxygène du gaz à mesurer. Enfin, la connaissance de la composition des goudrons ainsi que des facteurs de réponse des différents composés est indispensable afin d'obtenir une mesure quantitative des goudrons totaux. De plus, ces méthodes ne sont pas applicables pour la réalisation de mesures à haute température ou à

haute pression. Il existe d'autres méthodes électroniques qui permettent un suivi en continu des goudrons. Il s'agit des détecteurs à cellules électrochimiques et des capteurs à semi-conducteurs. Une cellule électrochimique est constituée d'une membrane laissant passer par perméation les composés à analyser ; de l'autre côté de la membrane se situe un électrolyte liquide qui en présence des espèces à détecter génère une réaction d'oxydoréduction à l'origine d'un courant électrique mesurable. Ce dispositif n'est pas adapté à une mesure en température, de plus la sélectivité de la membrane n'est pas compatible avec l'échantillonnage d'un grand nombre de composants dont les propriétés physico-chimiques varient sur de larges plages de valeurs. Les capteurs à semi-conducteurs présentent des limitations similaires en terme de tenue en température, par contre ils permettent de mesurer un plus grand nombre de polluants. Une limitation importante de ce dispositif réside aussi dans la contamination rapide de la couche sensible du semi-conducteur placée au-dessus du substrat. Ces méthodes dites « électroniques » permettent de faire un suivi en continu de la concentration en goudrons mais ne permettent pas d'avoir une mesure quantitative de la totalité des goudrons présents dans un flux gazeux à haute température ;

- une quatrième famille qui regroupe les méthodes dites « gravimétriques » dont une division peut être faite selon l'utilisation ou non de solvants.

La grande majorité des méthodes rencontrées dans la littérature fait intervenir au moins un solvant. Elles emploient de manière combinée les mêmes principes physiques que sont : la filtration (impaction), la condensation, l'absorption par solvant et l'extraction (évaporation). Il s'agit ensuite d'évaluer par pesée la différence de masse des différents éléments (filtres, pièges cryogéniques, …) entre le début et la fin de la mesure. Ces méthodes, au protocole expérimental souvent complexe et long, sont adaptées uniquement à une utilisation en laboratoire. Elles nécessitent un temps d'échantillonnage important (> 30 min) pour pouvoir détecter de faibles concentrations (de l'ordre de 1 mg/Nm^3) et ne permettent pas un suivi en continu et en ligne de la concentration en goudrons d'un gaz chaud. Le travail issu du projet européen « tar protocol » (ENK5 CT 2002-80648) fait référence dans le domaine de l'analyse et de la mesure de la concentration en goudrons des gaz issus des procédés de gazéification. La dernière version (version 3.3) en date est intitulée « *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases* ». Cette procédure permet de faire par prélèvement une mesure à la fois quantitative et qualitative des goudrons présents à l'état gazeux et à l'état solide. La mesure se fait par prélèvement isocinétique pour une gamme de températures allant de 0 à 900°C et une pression allant de 0,6 à 60 bars et ce pour une

concentration en goudrons allant de 1 à 300 mg/Nm^3. Ce protocole se révèle ainsi inadapté à la mesure de traces de goudrons (<1mg/Nm^3). Il existe un grand nombre de procédures dérivées de ce protocole visant à simplifier ce dernier. De manière générale, les méthodes gravimétriques se révèlent adaptées à la mesure des goudrons dits « lourds » (plus de 3 cycles aromatiques en ce qui concerne les hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP) mais peu à celle des composés organiques volatils. Comme mentionné ci-dessus, il existe aussi des méthodes gravimétriques n'utilisant pas de solvant comme celle mise au point par l'université de l'état du Iowa. Dans le document référencé : *Ming Xu, Robert C. Brown, Glenn Norton, and Jerod Smeenk, « Comparison of a Solvent-Free Tar Quantification Method to the International Energy Agency's Tar Measurement Protocol », Center for Sustainable Environmental Technologies, Iowa State University, Energy & Fuels 2005, 19, 2509-2513,* les auteurs proposent une mesure dont le principe consiste à faire condenser les composants organiques dans un tube de Santoprène maintenu à une température supérieure à la température d'ébullition de l'eau (soit 105°C). Le Santoprène est un matériau qui a été choisi pour sa résistance vis-à-vis du phénomène de dévolatilisation. L'avantage de cette méthode réside dans sa simplicité mais requiert un temps d'échantillonnage de 60 minutes pour un débit de gaz de 2 L/min afin d'atteindre une

limite de détection de l'ordre du mg/Nm^3. Les performances obtenues sont très proches de celles du « tar protocol » mais cette méthode permet uniquement de mesurer les goudrons dits « lourds ». Il s'agit donc d'une mesure relativement longue, partielle et non continue.

Par ailleurs, bien souvent une étape supplémentaire de filtration et d'élimination de la vapeur d'eau est nécessaire afin de limiter d'une part les perturbations des résultats de mesure et d'autre part les dégradations éventuelles du matériel de mesure. Il en est de même pour la présence d'oxygène.

Ainsi, toutes les méthodes de mesure des goudrons sont avant tout qualitatives et discontinues, ce qui ne permet pas de répondre à un besoin industriel qui est le suivi quantitatif en ligne et en continu de la concentration totale en goudrons, même à l'état de traces, dans un gaz pouvant être à haute température et à haute pression. Le besoin industriel inclut également une mise en œuvre facile et peu onéreuse, ce qui n'est pas respecté par les méthodes de mesure des goudrons existantes.

Aucun des dispositifs présentés n'est à même d'effectuer une mesure pseudo-continue, avec une occurrence de mesure de l'ordre de la minute ou considérée comme continue par l'utilisateur, de l'ensemble des goudrons en phase gazeuse, voire en phase solide.

L'objectif poursuivi est d'effectuer une mesure en ligne représentative, quantitative et en continu de l'ensemble des goudrons, même à l'état de traces, dans

un flux gazeux pouvant être à haute température et à haute pression. De plus, la mesure doit être facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, et ce sans nécessiter de compétences spécifiques.

DESCRIPTION GENERALE DE L'INVENTION

Les buts précédemment énoncés sont atteints par la présente invention développée par les inventeurs. Il s'agit d'un dispositif robuste et simple à mettre en œuvre, et d'un procédé de mesure en ligne pseudo-continue et quantitative de la concentration totale en goudrons d'un gaz pouvant être à haute température. Sous une forme générale, l'invention concerne un dispositif de mesure en continu de concentration totale en goudrons d'un gaz, caractérisé en ce qu'il comprend une conduite de prélèvement d'un débit partiel du gaz, une enceinte de réaction comprenant un lit fixe de matériau catalytique qui permet le cokage des goudrons ainsi qu'un moyen de réaliser la combustion du coke déposé, et un moyen de mesure qui permet le suivi en concentration du dioxyde de carbone généré par la combustion du coke.

On utilise ainsi un phénomène néfaste, qui est le cokage dû à l'effet catalytique d'un matériau catalytique, pour accomplir une mesure dans le domaine particulier du suivi en continu de traces de goudrons dans un flux gazeux.

La configuration du matériau catalytique en lit fixe permet de mettre en contact l'intégralité du flux de gaz prélevé avec le matériau catalytique, ce qui améliore l'efficacité de la catalyse.

Divers perfectionnements de l'aspect principal de l'invention sont proposés. D'après un premier d'entre eux, il est ajouté un dispositif de réglage de la température de l'enceinte de réaction, afin notamment d'instaurer des températures spécifiques aux moments du cokage et de la combustion. Le reste du dispositif, et en premier lieu la conduite de prélèvement, sera pourvu de moyens dédiés au maintien de la température du gaz à la température qui règne dans l'écoulement principal ou à la température de cokage, et ce afin d'éviter une condensation et des réactions des goudrons et/ou afin de s'assurer que les gaz chargés en goudrons sont à la température requise pour le cokage. Les éléments des dispositifs autres que le matériau catalytique situé dans l'enceinte de réaction seront de préférence choisis en une matière n'ayant pas de pouvoir catalytique vis-à-vis de la formation de coke afin de ne pas s'encrasser et surtout de ne pas induire d'erreur de mesure.

Le matériau catalytique est avantageusement composé de billes ou de poudre, ou plus généralement d'un solide au rapport surface spécifique sur volume massique important afin d'offrir la plus grande surface à la catalyse pour un volume utile déterminé.

L'addition d'un homogénéisateur de flux, comme par exemple un diaphragme, dans l'enceinte de réaction instaure favorablement un écoulement uniforme du gaz au travers du lit catalytique et améliore la régularité de la mesure. La configuration du matériau catalytique en lit fixe permet de mettre en contact l'intégralité du

flux de gaz prélevé avec le matériau catalytique, ce qui améliore l'efficacité de la catalyse.

Un aspect important à considérer est la présence simultanée, fréquente, de goudrons en phase gazeuse et en phase solide, voire de suies. La méthode précédente, telle qu'elle a été décrite jusqu'ici, privilégie la détection des goudrons en phase gazeuse, ceux-ci étant prépondérants ou même exclusifs dans de nombreuses applications, surtout à température relativement élevée des gaz. Un auxiliaire du dispositif principal permet cependant de mesurer la concentration des goudrons présents en phase solide, voire des suies, à la température de prélèvement.

Pour le dispositif principal, il est indiqué de disposer en amont de la conduite de prélèvement un milieu filtrant retenant les particules solides afin de mesurer seulement les goudrons en phase gazeuse.

Le dispositif auxiliaire de mesure des goudrons en phase solide peut comprendre un piège à particules solides susceptible d'être pesé. Un cyclone de filtration de particules solides peut être ajouté pour envoyer vers le piège à particules solides une certaine distribution granulométrique.

L'invention concerne encore un procédé de mesure en continu de la concentration en goudrons d'un flux gazeux, caractérisé en ce qu'il consiste à prélever un débit partiel du flux gazeux et à diriger ce débit à travers un lit de matériau catalytique du cokage des goudrons et de support du coke, puis à susciter une combustion du coke et à mesurer une

concentration en carbone de gaz issus de la combustion. On a la faculté d'ajuster la température de ce débit au sein de l'enceinte de réaction pour favoriser le cokage.

On rappelle que la mesure est pseudo-continue, c'est-à-dire effectuée à des intervalles de temps rapprochés, de l'ordre d'une minute ou moins, ce que ne permettent pas la plupart des dispositifs et procédés antérieurs.

Il faut souligner que c'est l'aspect catalytique du cokage qui est exploité de préférence dans l'invention, alors que le cokage est surtout assimilé à un reformage néfaste de nature thermique. Le phénomène catalytique s'opère surtout lors de la formation de la première couche de dépôt qui s'effectue généralement par adsorption des composés hydrocarbonés, alors que le phénomène de cokage thermique devient généralement prépondérant ensuite. L'invention sera donc plus particulièrement utile à la mesure de faibles concentrations de goudrons. Le matériau catalytique du cokage sera choisi selon sa nature, sa forme et sa fabrication de telle manière que l'effet catalytique sera supérieur à l'effet thermique dans la gamme de température visée, généralement de 200 à 1100°C.

Ainsi qu'on l'a mentionné, le procédé de base peut être enrichi d'une mesure additionnelle de concentration des goudrons en phase solide consistant à piéger ces goudrons solides sur un support.

Un aspect de l'invention est le choix du matériau catalytique (nature, composition, mise en

forme, géométrie…), qui est principalement conditionné par les facteurs suivants :

- les propriétés et effets catalytiques du matériau spécifiques au phénomène de cokage des goudrons ;
- le rapport $\frac{Surface\ spécifique}{Volume\ massique}$ qui doit être suffisamment grand afin de supporter l'intégralité du coke à former sans pour autant occuper trop d'espace ;
- un matériau pour lequel le cokage du méthane est négligeable (de l'ordre de 1% ou en fonction de la précision globale attendue de la mesure) devant celui des goudrons, dans les mêmes conditions ;
- un matériau résistant en température ;
- un matériau peu onéreux ;
- un matériau résistant à la désactivation catalytique et dont la réactivation catalytique est possible, et ce préférentiellement par simple augmentation de la température en présence de O_2 ;
- un matériau dont les réactivations catalytiques successives restent efficaces sur un nombre de réactivation donné.

L'ensemble des paramètres du dispositif pour la mesure des goudrons ne peut pas toujours être optimisé simultanément, ce qui nécessite un compromis afin d'optimiser globalement la mesure en fonction, entre autres :

- de la gamme de concentration en goudrons visée ;
- de l'occurrence dans le temps des mesures souhaitée ;
- des conditions d'écoulement du gaz à caractériser.

Des exemples de réalisation seront proposés plus loin.

BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS

L'invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée qui va suivre, fournie à titre illustratif et nullement limitatif, en référence aux dessins annexés, dans lesquels :

- la figure 1 représente de manière schématique un dispositif, dit de base, et un procédé selon l'invention, dont l'objectif est la mesure quantitative en ligne pseudo-continue des goudrons, même à l'état de traces, contenus dans un flux gazeux pouvant être à haute température ;
- la figure 2 représente de manière schématique un dispositif perfectionné, dit opérationnel, et un procédé selon l'invention, dont l'objectif est la mesure quantitative en ligne pseudo-continue des goudrons, même à l'état de traces, contenus dans un flux gazeux pouvant être à haute température. Le dispositif est dit opérationnel en ce qu'il optimise le caractère continu de la mesure des goudrons en augmentant l'occurrence des mesures ;
- la figure 3 représente les variations de pression au sein de l'enceinte de réaction sur un cycle de mesure, et définit la notion de cycle de mesure ;
- la figure 4 représente une courbe de suivi du cokage sur de l'alumine activée en isotherme par micro-pesée pour un gaz N_2 ayant une concentration

constante en toluène, molécule modèle des goudrons ;

- la figure 5 représente une courbe de suivi du cokage du méthane sur de l'alumine activée par micro-pesée pour un mélange de gaz (Ar/CH_4 – 90/10 molaire) sur une rampe de température de 5°C/min ;
- la figure 6 représente une courbe de suivi du cokage du méthane sur de l'alumine activée par micro-pesée pour un mélange de gaz (Ar/CH_4 – 90/10 molaire) sur une isotherme ;
- la figure 7 représente de manière schématique les opérations effectuées par l'unité 23 de traitement de données pour le calcul de la concentration en goudrons à partir de la mesure du CO_2 ;
- la figure 8 représente une courbe d'étalonnage permettant de déterminer le facteur de réponse α liant la concentration en goudrons d'un gaz à une valeur d'équivalent carbone (ou CO_2) ;
- la figure 9 représente une réalisation particulière de l'enceinte de réaction où le coke est formé ;
- la figure 10 représente une autre réalisation particulière de l'enceinte de réaction où le coke est formé ;
- la figure 11 représente une série de courbes illustrant le débit de gaz prélevé pour le coke en fonction de la durée de prélèvement ;
- et la figure 12 représente une autre série de courbes illustrant le débit de gaz prélevé pour le coke en fonction de la durée de prélèvement.

EXPOSÉ DÉTAILLÉ DES MODES DE RÉALISATION PARTICULIERS

DISPOSITIF DE BASE

Présentation générale

La figure 1 représente de façon schématique un dispositif de mesure des goudrons dans un flux gazeux, objet de la présente invention, qui est réalisé afin qu'il respecte les critères suivants :

- mesure quantitative de la totalité des goudrons en présence dans le gaz à caractériser, sur la gamme de concentrations allant de 0,1 à 10 000 mg/Nm^3 ;
- mesure en ligne pseudo-continue, de l'ordre de la minute ou considérée comme telle par l'utilisateur ;
- mesure pouvant s'appliquer à un gaz à haute température (T>800°C).

De manière fonctionnelle, le dispositif objet de l'invention, destiné à la mesure continue des goudrons gazeux, se compose de cinq grands sous-ensembles qui sont :

- un sous-ensemble de prélèvement d'un débit partiel du gaz à caractériser ;
- un sous-ensemble de cokage des goudrons par effet catalytique et thermique ;
- un sous-ensemble de combustion du coke formé pour la génération de CO_2 ;
- un sous-ensemble de suivi du CO_2 ;
- un sous-ensemble de traitement des données.

De manière simplifiée, le procédé de mesure des goudrons que le dispositif met en œuvre est brièvement décrit selon les étapes chronologiques suivantes :

- prélèvement d'un débit partiel de gaz dont les goudrons vont coker sur un support catalytique ;
- réalisation de la combustion du coke formé ;
- dosage de la quantité de CO_2 formé.

Le dosage du CO_2 permet de déterminer la valeur de l'équivalent carbone (ou CO_2) correspondant à la quantité de carbone apportée par les goudrons du gaz. En posant une formule brute (du type $C_xH_yO_z$) donnée des goudrons en présence dans le gaz, il est alors possible de déterminer leur concentration en mg/Nm^3, connaissant le débit volumique prélevé (ou en ppm connaissant le débit massique prélevé).

Dispositifs principal & auxiliaire

Le mélange gazeux à analyser s'écoule à l'intérieur d'une conduite 100 principale en acier inoxydable, par exemple en AISI 310 ou en AISI 316. De même, les alliages à base de nickel et de chrome (par exemple l'Inconel) sont couramment utilisés en tant que matériau constitutif de conduites pouvant résister à des températures de 1200°C et au-delà. Ces mêmes alliages présentent l'avantage d'avoir un effet catalytique très faible pour le phénomène de cokage, dans les conditions de prélèvement et de mesure de la présente invention, ce qui permet de limiter le dépôt de coke ou de suies sur les surfaces internes des canalisations. Ladite conduite 100 comprend des moyens 19 et 20 permettant de mesurer en continu la pression

P_p et la température T_P régnant en elle. La nature et la composition, principalement vis-à-vis de CO, CO_2, CH_4, H_2 et H_2O, du mélange gazeux dans la conduite 100 varient selon l'application envisagée et sont généralement connues par l'utilisation de dispositifs d'analyse classiques non inclus dans la présente invention. Par exemple, dans le cas d'un gaz de synthèse obtenu par gazéification de la biomasse ou de déchets, où les espèces majoritairement présentes sont CO et H_2, ces deux composés constituent la matrice gazeuse. Dans une moindre mesure on trouve des gaz tels que CO_2, CH_4, H_20 et des goudrons. Dans le cas où ce gaz de synthèse serait destiné à la production de carburant de synthèse, le flux gazeux en amont du procédé Fischer-Tropsch est à une température d'environ 300°C et à une pression pouvant aller jusqu'à 30 bars.

Comme illustré sur la figure 1, une partie du flux principal Φ_p est détournée vers deux dispositifs de prélèvement et donne naissance aux flux secondaires Φ_{d1} et Φ_{d3}. En effet le dispositif global de mesure comprend deux dispositifs, dont l'un (dispositif auxiliaire) est affecté à la mesure discontinue des goudrons en phase solide et l'autre (dispositif principal) à la mesure continue des goudrons à l'état gazeux. C'est ce dernier dispositif de mesure continue des goudrons à l'état gazeux qui est l'objet de l'invention et qui sera principalement décrit. Le dispositif de mesure des goudrons en phase solide est facultatif et constitue un simple auxiliaire destiné à compléter la mesure.

Afin de limiter la perturbation du flux principal Φ_p et aussi dans un souci d'économie du gaz de synthèse, le flux prélevé $\Phi_d = \Phi_{d1} + \Phi_{d3}$ satisfait à la relation $\frac{\phi_d}{\phi_p} < 10\%$, préférentiellement $\frac{\phi_d}{\phi_p} < 1\%$.

Dans le cas où l'ensemble des goudrons présents dans le flux principal Φ_p est en phase gazeuse (par exemple pour des températures supérieures à 350°C), le dispositif de mesure des goudrons en phase solide sert seulement à vérifier l'absence de goudrons solides.

Ce dispositif auxiliaire, affecté à la mesure des goudrons en phase solide, comprend un dispositif de prélèvement isocinétique 16 pouvant être conforme aux normes ISO 9096 et/ou ISO 2066. Le prélèvement isocinétique 16 est raccordé par des conduits métalliques en acier inoxydable à un organe de filtration de particules, comme par exemple un cyclone 17 ou un ensemble de cyclones, qui opère la séparation entre les particules de taille supérieure à quelques µm, notamment les particules de charbon ou "char", sous-produits de la pyrolyse de la biomasse riche en carbone, et les particules de taille plus modeste comme les suies qui sont issues de la polycondensation des goudrons. Lesdites suies sont ensuite collectées par impaction sur un milieu filtrant 18. La pesée de ce milieu filtrant permettra de déterminer la masse de goudrons solides présents dans un certain volume de gaz, ce dernier étant calculé à partir du débit et de la durée d'échantillonnage du gaz à caractériser. L'ensemble des conduits de ce dispositif est calorifugé et maintenu à la température T_P de la conduite

principale afin d'éviter la condensation des goudrons présents à l'état gazeux dans le flux principal. Ce débit Φ_{d3} de gaz analysé est ajusté par une pompe 27 et mesuré par un débitmètre 28. Un condenseur 26 permet de refroidir le gaz avant de l'évacuer dans l'atmosphère ou de le réinjecter dans la conduite principale 100. Les éléments 16, v3, 17, 18, 26, 27 et 28 sont successivement disposés sur une conduite de prélèvement 102 bifurquant de la conduite principale 100.

Les deux dispositifs de mesure des goudrons, principal et auxiliaire, sont connectés à la conduite principale 100 de manière que le sous-ensemble de prélèvement de l'un ne perturbe en rien le sous-ensemble de prélèvement de l'autre.

Les différents organes composant les dispositifs de mesure des goudrons doivent permettre leur entretien, par exemple en étant démontables, étant donné le caractère salissant de l'échantillon prélevé.

Le dispositif auxiliaire ne sera pas précisément détaillé dans la suite du document car il n'est pas l'objet de la présente invention.

Sous-ensemble de prélèvement

Le sous-ensemble de prélèvement du gaz comprend divers éléments dont la plupart sont placés à travers une conduite de prélèvement 101 bifurquant de la conduite principale 100. Il est calorifugé et maintenu à la température T_p, ou à une température adéquate pour optimiser le cokage des goudrons dans une enceinte de réaction 14, afin d'éviter de créer des « zones froides » qui favoriseraient la condensation des

goudrons. Il s'agit aussi d'acheminer le gaz à analyser jusqu'à l'enceinte de réaction 14, qui comprend le sous-ensemble de cokage et une partie du sous-ensemble de combustion, dans des conditions de température et de pression les plus proches possibles de celles régnant dans la conduite principale 100 afin d'éviter des condensations et des réactions des goudrons. Il s'agit d'avoir une mesure de la concentration en goudrons gazeux qui soit la plus représentative possible de la concentration en goudrons gazeux présente dans la conduite principale 100. Le maintien ou la maîtrise de la température des conduits du sous-ensemble de prélèvement du gaz (et divers autres éléments par exemple de l'enceinte de réaction 14) peut se faire au moyen d'un dispositif de chauffage électrique 4, ou encore par exemple par circulation d'un flux Φ_{d2} de fluide de refroidissement originaire d'un réservoir 2 (si la température du gaz à caractériser est supérieure à la température requise pour le cokage) au sein d'un échangeur thermique 3 relié auxdits conduits du sous-ensemble de prélèvement.

Le sous-ensemble de prélèvement comprend un moyen, par exemple un détendeur 5, de diminuer la pression du gaz afin de l'ajuster à la pression requise pour le cokage des goudrons, qui s'effectue en aval dans l'enceinte de réaction 14. En effet, la pression de cokage, préférentiellement inférieure à 5 bars pour des raisons de construction, sera presque toujours inférieure, dans les cas industriels, à la pression principale régnant dans la conduite 100. Dans le cas contraire, il suffira de diminuer la pression de cokage

au sein de l'enceinte de réaction en tenant compte de l'effet de cette modification sur l'efficacité du cokage.

Le sous-ensemble de prélèvement du gaz comprend des moyens 6 et 7 permettant de mesurer la pression et la température du gaz avant qu'il ne sorte du sous-ensemble de prélèvement et qu'il n'entre dans l'enceinte de réaction 14.

Le dispositif de mesure comprend également le moyen 8 de mesurer le débit de gaz sur la durée de prélèvement (ou d'échantillonnage) du gaz à caractériser.

Le sous-ensemble de prélèvement comprend un élément 1, par exemple un fritté pouvant être métallique, de retenir les goudrons, suies ou autres impuretés en phase solide. La présence d'impuretés solides dans le gaz prélevé aura pour conséquence une forte perturbation de la mesure et un encrassement des parois internes du dispositif. Le matériau constitutif de l'élément 1 doit être judicieusement choisi afin de limiter l'effet catalytique conduisant à la formation de coke et donc à la destruction de goudrons. Il peut s'agir, de manière non limitative, d'un matériau formé à base de carbure de silicium SiC, ou bien d'un matériau en quartz, en céramique ou encore en fibre de verre.

Une vanne v1 permet d'isoler ou d'alimenter en gaz le circuit du dispositif de mesure continue des goudrons en phase gazeuse. Une vanne v2 permet de couper ou autoriser la circulation du flux Φ_{d2} de fluide de refroidissement au sein de l'échangeur

thermique 3. La vanne v2 sera ouverte si la température de la conduite principale est supérieure à la température de cokage 100 des goudrons, afin d'ajuster la température du gaz prélevé à la température de cokage. En effet, il est important d'éviter les variations de température au sein de l'enceinte de réaction 14 car ces variations de température favorisent le cokage du méthane (voir figure 5 décrit plus loin) qui est néfaste pour la mesure. La température du gaz prélevé sera alors maîtrisée à la température T_{cok} par l'échangeur thermique 3. Le fluide de refroidissement circulant au sein de l'échangeur 3 est ensuite restitué au réservoir 2. Si la température de la conduite principale 100 est inférieure à celle requise pour le cokage, le gaz circulant au sein de la conduite de prélèvement sera préchauffé à la température de cokage par une résistance électrique 4. De nouveau, la température du gaz est augmentée afin de diminuer l'écart de température entre les conduits de prélèvement et l'enceinte de réaction, et ainsi optimiser l'effet catalytique du matériau catalytique pour le cokage des goudrons, et non pour le cokage du méthane.

Une vanne v3 permet d'isoler ou d'alimenter en gaz le circuit du dispositif auxiliaire de mesure discontinue des goudrons en phase solide. Une vanne v7 peut servir à réguler le débit de gaz circulant au travers de l'enceinte de réaction 14. Il peut s'agir d'une vanne micrométrique.

Une pompe 15 permet de réguler le débit du gaz prélevé et d'assurer l'homogénéité du flux de gaz

quelles que soient les conditions à l'intérieur de la conduite 100.

Sous-ensemble de cokage

Le sous-ensemble de cokage comprend le lit catalytique contenu dans l'enceinte de réaction 14 et le système d'échappement des gaz. L'enceinte de réaction 14 est prévue pour permettre le remplacement du matériau catalytique, et ce de manière simple et rapide. L'enceinte de réaction dispose des moyens 12 et 13 permettant le contrôle à chaque instant de la pression et de la température qui règnent en son sein.

Le système d'échappement des gaz du sous-ensemble de cokage est composé de la vanne v7 qui permet optionnellement au gaz contenu dans l'enceinte 14 de s'échapper tout en maintenant la pression de cokage P_{cok} constante.

Un condenseur-échangeur 21 permet de refroidir les gaz avant qu'ils ne soient évacués du dispositif, afin de condenser d'éventuels goudrons résiduels et pour des raisons de construction (tenue en température) concernant la pompe 15. En effet, d'une part il n'est pas conseillé d'évacuer des goudrons dans l'atmosphère, même en faible quantité, et d'autre part la condensation de goudrons résiduels finit par encrasser les conduits et la pompe 15. Il est aussi possible d'envisager la réinjection du gaz d'échappement dans la conduite principale 100.

Le sous-ensemble de cokage et une partie du sous-ensemble de combustion (décrit plus loin) sont physiquement localisés dans la même enceinte de

réaction 14, au sens où le lit catalytique 114 pour le cokage des goudrons est situé dans l'enceinte de réaction 14 et où la combustion du coke formé a lieu dans cette même enceinte.

L'enceinte de réaction 14 contient donc le lit catalytique fixe 114 pour le cokage des goudrons. Les éléments constituants le lit catalytique 124 peuvent être, et ce de manière non limitative, des billes, des poudres, des plaques, des cônes creux, etc. ou une combinaison de telles formes. Au moment du cokage, la température T_{cok} et la pression P_{cok} doivent être ajustées principalement en fonction du matériau catalytique employé, mais aussi des propriétés et caractéristiques du gaz à caractériser. La pression de cokage P_{cok} est ajustée par le détendeur 5 placé en amont de l'enceinte de réaction 14, et aussi avantageusement par la vanne v7, tandis que la température T_{cok} au sein de l'enceinte de réaction 14 est ajustée par une résistance électrique thermostatée. L'enceinte de réaction 14 est une enceinte thermostatée.

Comme il a été précédemment énoncé, le choix du matériau catalytique (nature, composition, mise en forme, géométrie…) est un paramètre important de l'invention en question. Le dimensionnement du lit catalytique 114 sera discuté plus loin, mais le choix du matériau catalytique qui le compose est principalement conditionné par les facteurs suivants :

- les propriétés et effets catalytiques du matériau spécifiques au phénomène de cokage des goudrons ;

- le rapport $\frac{Surface\ spécifique}{Volume\ massique}$ qui doit être suffisamment grand afin de supporter l'intégralité du coke à former sans pour autant occuper trop d'espace ;
- un matériau pour lequel le cokage du méthane est négligeable (de l'ordre de 1% ou en fonction de la précision globale attendue de la mesure) devant celui des goudrons, dans les mêmes conditions ;
- un matériau résistant en température ;
- un matériau peu onéreux ;
- un matériau résistant à la désactivation catalytique et dont la réactivation catalytique est possible, et ce préférentiellement par simple augmentation de la température en présence de O_2 ;
- un matériau dont les réactivations catalytiques successives restent efficaces pour un nombre de réactivations donné ;
- un matériau résistant à l'oxydation, stable en présence de O_2 à haute température.

Etant donné le caractère continu de la mesure de la concentration en goudrons effectuée par le dispositif, il est important que le pouvoir catalytique du matériau catalytique se conserve le plus longtemps possible ou pendant un nombre de cycles de mesure donné, préférentiellement sans être réactivé. D'autre part, il est démontré qu'un traitement thermique en présence de O_2 permet de réactiver certains matériaux catalytiques. Cette particularité d'un matériau catalytique est très avantageuse étant donné que l'opération qui suit le cokage des goudrons est une

opération de combustion du coke par élévation de la température en présence de O_2. Cependant, à terme, tout matériau catalytique doit subir un traitement physique, chimique, mécanique ou une combinaison de tels traitements, pour que son effet catalytique soit réactivé. Le choix du matériau catalytique passe aussi par un compromis entre sa capacité à être régénéré et à être remplacé (son prix).

Il est également important que le matériau catalytique, malgré son effet catalytique pour le cokage, n'ait pas une forte activité catalytique pour le reformage des goudrons. A titre indicatif, le reformage des goudrons, dont la formule brute générale est du type $C_xH_yO_z$, s'effectue usuellement selon l'une ou l'autre des réactions non équilibrées suivantes :

- $C_xH_yO_z + CO_2 \rightarrow CO + H_2$ (CO_2-reforming)
- $C_xH_yO_z + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (steam-reforming)

Le phénomène de cokage s'effectue selon le type de réaction catalysée suivante :

- $C_xH_yO_z \rightarrow$ coke (C_s) + gaz (cokage)

Les goudrons ne forment pas de coke s'ils sont reformés, et le taux de cokage (défini plus loin) s'en trouve alors diminué. Par exemple, la présence de vapeur d'eau dans la matrice gazeuse a pour effet d'augmenter le reformage des goudrons, ce qui diminue donc le taux de cokage. Cependant, les activités catalytiques pour le cokage et pour le reformage des goudrons d'un matériau catalytique sont très souvent liées, ce qui rend le choix du matériau catalytique d'autant plus important pour la fiabilité de la mesure. Il est également avantageux que le matériau catalytique

n'ait pas de pouvoir catalytique vis-à-vis de la gazéification du coke, car la mesure des goudrons qui dépend du dépôt de coke s'en trouverait alors perturbée. A titre indicatif, la gazéification du coke C_s peut s'effectuer de manière non limitative selon les réactions suivantes :

- $C_s + CO_2 \rightarrow 2\ CO$ (CO_2-gazéification) ;
- $C_s + H_2O \rightarrow CO + H_2$ (vapo-gazéification).

Les matériaux catalytiques qu'il est possible d'utiliser pour le cokage des goudrons, de manière non limitative, sont :

- des oxydes (Al_2O_3, MgO, Y_2O_3, La_2O_3…) ;
- des minéraux (zéolithes, silice, dolomite, olivine, montmorillonite…) ;
- des métaux (Fe, Ni, Cu…) ;
- des aciers ou alliages ;
- des alcalins (Li, Na, K…) ;
- des matériaux carbonés (charbon actif, noir de carbone…) ;
- des combinaisons de tels matériaux catalytiques.

Dans ce dernier cas, l'une des combinaisons les plus courantes sera du type « oxyde dopé au métal », comme par exemple le matériau catalytique classique Ni/Al_2O_3, pour lequel le dépôt de carbone par cokage des goudrons s'effectue favorablement au voisinage de 600°C. Pour ce type de dopage, il est à noter que le phénomène de cokage sera d'autant plus fort que les interactions du métal dopant avec son support sont faibles. En effet, certaines modélisations du mécanisme de cokage font intervenir la solubilisation du carbone des goudrons dans le matériau catalytique. Cette

solubilisation est facilitée par des interactions intra-moléculaires faibles du matériau catalytique, et indépendamment de cela, par une pression et une température importantes du milieu réactionnel.

On trouve successivement le long de la conduite de prélèvement 101, les éléments 1, v1, 3, 4, 5, 25, 14, v7, 21, 15 et 8. Les points de mesure des capteurs 6 et 7 sont placés sur la conduite de prélèvement 101 entre le détendeur 5 et un clapet anti-retour 25. L'enceinte de réaction 14 est traversée de part en part par le flux gazeux soutiré.

Lorsque le débit de gaz prélevé est acheminé jusqu'à l'enceinte de réaction et traverse le lit fixe de matériau catalytique, les goudrons en présence dans le gaz donnant du coke au contact du matériau catalytique selon un certain taux de cokage que le dimensionnement du lit catalytique et la nature du matériau catalytique 114 tendent à maximiser. Le taux de cokage, grandeur adimensionnelle, est défini selon l'expression :

$$\tau_{cok} = \frac{n_{coke}}{n_{Ctar}}$$

avec n_{coke} : nombre de moles de coke formé,

n_{Ctar} : quantité de carbone apportée par les goudrons présents dans le flux de gaz échantillonné.

Dans le cadre de la présente invention, la molécule de coke est assimilable à l'atome de carbone puisque le principe de la mesure repose sur la détermination d'un équivalent carbone (ou CO_2). La

valeur maximale théorique du taux de cokage est donc de 100%.

Le taux de cokage dépend principalement :

- de la température T_{cok} et de la pression P_{cok} de cokage des goudrons sur le matériau catalytique ;
- des propriétés (nature, forme, porosité, surface spécifique…) du matériau catalytique ;
- de la configuration du lit catalytique (taux d'occupation, perte de charge, dimensions…) ;
- de la concentration en goudrons dans le milieu gazeux ;
- des espèces en présence dans le milieu gazeux ;
- de l'écoulement gazeux (vitesse superficielle, débit, temps de séjour, régime…) au travers du lit catalytique 114.

Le taux de cokage est un indicateur de la pertinence des conditions opératoires et du matériau catalytique sélectionnés. Le taux de cokage doit être le plus élevé possible, supérieur à 5%, préférentiellement supérieur à 10%, pour que la mesure soit quantitativement fiable.

De manière générale et dans le cadre de la présente invention, le taux de cokage est d'autant plus élevé que :

- la pression de cokage est forte ;
- la température de cokage est adéquate au type de matériau catalytique employé ;
- l'activité catalytique du matériau catalytique pour le cokage des goudrons est forte ;
- l'activité catalytique du matériau catalytique pour le reformage des goudrons est faible ;

- la surface spécifique du matériau catalytique est élevée ;
- la surface de contact du matériau catalytique avec le gaz est élevée ;
- la vitesse superficielle de passage du gaz au travers du lit catalytique 114 est faible (environ 30 cm/min) ;
- le temps de séjour du gaz à caractériser au sein du lit catalytique est important ;
- la perte de charge induite par le lit catalytique est importante ;
- la quantité de vapeur d'eau dans le gaz est faible.

Le taux de cokage peut être déterminé par des essais indépendants de l'invention consistant à peser le dépôt de coke formé sur une certaine quantité de matériau catalytique par un certain volume de gaz dont la concentration en goudrons est connue, et ce dans des conditions opératoires données. Pour ce faire, il est possible de considérer que le coke déposé est une forme de carbone pur solide, de structure graphite ou pas, dont la masse molaire est de 12 g/mol. Un exemple est donné à la figure 4, où les courbes 401 et 402 illustrent la température en degrés Celsius d'un catalyseur (ici de l'alumine) et le poids du dépôt de coke en milligrammes, tous deux donnés en fonction du temps (secondes). Pour une température stable (palier isotherme), l'accroissement du poids (après une variation initiale de poids due à des phénomènes autres) dû au cokage est exprimé par la hauteur 403, qui reste stable avec le temps. Le corps dont le coke

est produit est du toluène, et le gaz porteur est de l'azote.

Le taux de cokage intervient, entre autres, dans la valeur du facteur de réponse α du dispositif, la détermination du facteur de réponse α étant illustrée à la figure 8.

Le facteur de réponse $\alpha(T_x)$ correspond à la pente de la droite de régression relative à la température T_x. Il est proportionnel, entre autres, au taux de cokage. La température de cokage T_{cok} sera préférentiellement choisie au voisinage de la température pour laquelle le taux de cokage est le plus élevé (ici T_1, avec $T_2 > T_1 > T_3$).

La figure 8 représente des équivalents en carbone ou CO_2 mesuré pour des concentrations en goudrons différentes à diverses températures T_1, T_2 et T_3. On observe en réalité une proportionnalité entre ces équivalents et les concentrations en goudrons à chaque température déterminée.

La réaction de cokage est l'une des plus complexes réactions hétérogènes gaz-solide, car de nombreuses réactions aux mécanismes réactionnels complexes entrent en jeu à la surface du matériau catalytique. Cependant, il est possible de modéliser simplement la réaction de cokage des goudrons par un simple mécanisme de déshydrogénation du type :

$$C_xH_yO_z \rightarrow x\ C_s + y/2\ H_2 + gaz.$$

Dans le cas où le cokage s'effectue majoritairement par effet catalytique sur un support

cristallisé, le mécanisme réactionnel peut être décomposé de la manière suivante :

- chimisorption des groupements atomiques CH_3, CH_2 ou CH, présents dans les molécules de goudrons, sur la surface du support catalytique ;
- désorption en phase gazeuse des atomes H de la surface du matériau catalytique et formation de gaz H_2 ;
- pénétration des atomes de carbone dans le réseau atomique du support catalytique jusqu'à induire une pression sur les dislocations et les grains qui exerce une force supérieure à la limite élastique du matériau ;
- déplacement d'une particule du matériau catalytique vers sa surface, et cristallisation du carbone au contact de cette particule à la surface du matériau catalytique ;
- cristallisation successive du carbone autour du point de nucléation formé à l'étape précédente.

Les cristallisations successives du carbone forment un filament le long duquel d'autres noyaux réactifs de carbone se forment, d'où la création d'un réseau de filaments poreux entremêlés de carbone. La nature et la structure du support catalytique conditionnent la chimisorption des goudrons sur sa surface. La formation des filaments dépend de la solubilité du carbone dans le matériau catalytique, et de la rugosité de ce dernier. De manière générale, les principaux précurseurs du coke sont les espèces carbonées insaturées et aromatiques.

Pour un matériau catalytique de la présente invention, la contribution de l'effet catalytique à la formation de coke est largement supérieure à celle de l'effet thermique, tant que la surface du matériau catalytique n'est pas majoritairement recouverte d'une couche de coke.

Sous-ensemble de combustion

Le sous-ensemble de combustion comprend l'enceinte de réaction 14, et particulièrement le coke qu'elle contient à l'issue de l'opération de cokage. Il comprend également les moyens 12 et 13 permettant de contrôler à chaque instant la pression et la température au sein de l'enceinte de réaction 14 thermostatée.

Le sous-ensemble de combustion du coke formé par les goudrons comprend un réservoir 10 de comburant, par exemple du gaz O_2 ou un mélange de gaz (gaz inerte chimiquement + O_2), permettant d'alimenter l'enceinte de réaction 14 en comburant. Ce réservoir 10 est équipé d'une vanne v5 commandée non exclusivement par le capteur de pression 12. Ainsi, en temps voulu, la vanne v5 s'ouvre pour alimenter l'enceinte de réaction 14 en O_2 lorsque le vide y est établi et que la pression a atteint sa valeur minimale, puis se ferme lorsque la pression de l'enceinte de réaction atteint une valeur P_{comb} définie comme optimale pour la combustion du coke.

L'enceinte de réaction thermostatée 14 est à la température T_{comb} optimale pour la combustion du coke lorsque la vanne v5 s'ouvre.

Le sous-ensemble de combustion comprend un réservoir 9 de gaz inerte chimiquement, par exemple du diazote N_2 ou de l'argon Ar, qui permet de réaliser une opération d'inertage (ou purge) de l'enceinte de réaction 14, qui consiste à faire circuler un gaz inerte afin d'évacuer tout autre composé gazeux en présence dans l'enceinte de réaction 14. En effet, puisque le mesure des goudrons s'appuie sur la mesure d'un équivalent carbone (ou CO_2), il est important d'évacuer de l'enceinte de réaction 14 toute espèce susceptible de former du CO_2, telle que les goudrons, le gaz CO, le gaz CH_4, ou susceptible de perturber la mesure de quelque manière que ce soit. Or après l'opération de cokage, qui consiste à faire circuler le gaz à caractériser au travers du lit catalytique, les gaz potentiellement perturbateurs de la mesure sont présents dans l'enceinte de réaction 14. Il s'agit donc de les évacuer avant de réaliser l'opération de combustion du coke, qui requiert un milieu gazeux riche en O_2 et exempt de tout gaz différent du gaz inerte contenu dans le réservoir 9. Le réservoir 9 de gaz inerte alimente l'enceinte de réaction 14 par ouverture d'une vanne v6.

Les réservoirs 9 et 10 sont tous les deux équipés de clapets anti-retour afin d'éviter toute pollution en leur sein. Les pressions qui règnent en chacun d'eux sont supérieures à la pression de l'enceinte de réaction 14 lorsque les vannes v6 ou v5 sont ouvertes.

La pompe 15 permet pour le sous-ensemble de combustion d'évacuer les gaz de l'enceinte de réaction

14 lorsque la vanne v1 est fermée, et donc de réduire la pression dans l'enceinte de réaction 14. La pression minimale qu'il est possible d'établir dans l'enceinte de réaction 14 dépend donc de la pompe 15. Cette pression minimale est notée P_{min}, à la température de combustion du coke T_{comb}.

Les vannes v1 et v7 permettent d'isoler l'enceinte de réaction 14 afin de pouvoir modifier la pression et la composition du gaz en son sein. Le condenseur 21 permet de refroidir les gaz et condenser les goudrons avant qu'ils ne s'échappent du dispositif.

Le clapet anti-retour 25 permet d'éviter, sous l'effet de brusques variations de pression dans l'enceinte de réaction 14, le refoulement de la matrice gazeuse présente dans l'enceinte de réaction 14 vers les conduites de prélèvement du gaz (conduites en amont du clapet anti-retour 25).

Sous-ensemble de suivi du CO_2 et sous-ensemble de traitement des données

Le sous-ensemble de suivi du CO_2 et de traitement des données est constitué d'une part d'un analyseur 11, par exemple un analyseur à infrarouge ou un ensemble d'analyseurs à infrarouge, servant à mesurer la concentration molaire de CO_2 dans la matrice gazeuse de l'enceinte de réaction 14 après que l'opération de combustion a eu lieu. A titre illustratif et non limitatif, le moyen 11 peut être un analyseur à infrarouge « Vaisala CARBOCAP GMT 221 » ou encore « Vaisala CARBOCAP GMM 221 ».

Le sous-ensemble de suivi du CO_2 et de traitement des données est constitué d'autre part d'une unité 23 pour le traitement des données. L'unité 23 recueille les informations de concentrations en CO_2 données par l'analyseur 11 de CO_2, ainsi que les informations données par l'utilisateur concernant le gaz à caractériser, notamment et de manière non limitative les concentrations en CH_4 et H_2O. L'unité 23 calcule, à partir de ces données brutes, des données exploitables pour l'utilisateur de concentration en goudrons (voir figure 7).

Cet analyseur 11, ou ensemble d'analyseurs, mesure une large gamme de concentration molaire, par exemple pouvant aller de 0,0001% à 100%, pour des incertitudes relatives inférieures à 1%, préférentiellement inférieures à 0,1%. Il permet une mesure rapide de la concentration en CO_2 dans l'enceinte de réaction 14, par exemple par un rayonnement IR qui traverse le gaz qu'elle contient. Dans ce type de configuration, l'enceinte de réaction 14 est munie de moyens de se laisser traverser par un rayonnement IR, comme par exemple deux hublots, transparents et inertes vis-à-vis du rayonnement IR, diamétralement opposés.

Dans la configuration du dispositif dit opérationnel (figure 2), décrit plus loin, l'analyseur de CO_2 sera composé d'un autre élément 111 qui permettra le suivi en continu de la concentration en CO_2 dans le flux gazeux d'échappement, en sortie de l'enceinte de réaction 14. Ce même élément 111 comprend un moyen d'intégrer le signal du CO_2 sur l'ensemble du

flux gazeux et ainsi de déterminer la quantité de CO_2 formée par la combustion du coke. Cette configuration requiert un moyen 22 d'homogénéiser et d'ajuster le débit et/ou la pression du flux gazeux avant qu'il ne soit analysé, comme par exemple un diaphragme, ainsi qu'un clapet anti-retour 24 en aval du dispositif d'analyse.

Procédé de fonctionnement

Dispositif auxiliaire

On rappelle brièvement le procédé de fonctionnement du dispositif auxiliaire de mesure discontinue des goudrons ou autres impuretés en phase solide.

Une partie du flux principal Φ_p est prélevée par le système de prélèvement isocinétique 16. Le caractère isocinétique du prélèvement est une contrainte nécessaire afin de ne pas modifier la concentration en molécules solides dans le flux prélevé.

La vanne de sectionnement v3 est ouverte et laisse passer un flux prélevé Φ_{d3} qui traverse le cyclone (ou l'ensemble de cyclones) 17 où s'effectue une séparation entre les particules de charbon (ou autres impuretés) et les goudrons condensés.

La matrice gazeuse et les goudrons qu'elle contient sont ensuite acheminés dans les conduites maintenues à la température T_p vers le milieu filtrant 18 où, par impaction, les goudrons déjà condensés sont piégés. La température de la conduite principale T_p,

très souvent supérieure à 300°C, limite la condensation des goudrons gazeux dans le milieu filtrant 18.

La matrice gazeuse est ensuite refroidie dans le condenseur 26 avant d'être évacuée dans l'atmosphère ou réinjectée dans la conduite 100. La pompe 27 assure l'homogénéité du flux Φ_{d3} et le débit de ce flux est mesuré par le débitmètre 28.

Dispositif principal

Le dispositif principal de base, décrit à la figure 1, permettant la mesure des goudrons en phase gazeuse fonctionne selon les étapes suivantes.

Etape 1 : Prélèvement / Cokage

Le gaz à caractériser de la conduite principale 100 pénètre dans le dispositif par ouverture des vannes v1 et v7. Les impuretés solides sont retenues sur l'élément 1. Le débit partiel prélevé Φ_{d1} est acheminé via la conduite de prélèvement jusqu'à l'enceinte de réaction 14. Le gaz s'écoule ensuite au travers du lit catalytique contenu dans l'enceinte de réaction 14, puis il est refroidi dans le condenseur 21 avant de s'échapper via la pompe 15.

Les vannes v5 et v6 sont fermées. On considèrera que les volumes morts des conduits reliant les réservoirs 9 et 10 à l'enceinte de réaction 14 sont négligeables.

Les espèces en présence dans le gaz à caractériser sont maintenues en phase gazeuse par le maintien, voire l'élévation, de la température tout au long de la conduite de prélèvement, cette dernière se poursuivant jusqu'au clapet anti-retour 25. Si la

température T_p de la conduite principale 100 est supérieure à la température de cokage T_{cok} requise dans l'enceinte de réaction 14 pour le cokage des goudrons, alors l'échangeur thermique 3 permettra de maintenir la température dans la conduite de prélèvement. Sinon, si T_p est inférieure à T_{cok}, alors la résistance électrique 4 permettra d'établir une température dans la conduite de prélèvement proche de T_{cok}, afin d'optimiser l'effet catalytique dans l'enceinte de réaction 14 et d'empêcher la condensation des goudrons. Les moyens 6 et 7 permettent de s'assurer que les conditions du gaz dans le conduit de prélèvement sont adaptées.

Le détendeur 5 permet de diminuer la pression du gaz prélevé de la valeur P_p régnant dans la conduite principale 100 à la valeur P_{cok} pour le cokage des goudrons sur le matériau catalytique dans l'enceinte de réaction 14. La pression des conduites de gaz dans l'industrie est presque toujours supérieure à 5 bars, tandis que la pression maximale au sein de l'enceinte de réaction 14 peut être limitée, de manière non restrictive, à 5 bars pour des raisons de construction. Dans le cas où la pression P_p serait inférieure à la pression optimale requise pour le cokage, il s'agira de diminuer la valeur de P_{cok}, en prenant en compte la diminution du taux de cokage pour le calcul de la concentration en goudrons.

Lorsque le gaz dépasse le clapet anti-retour 25, les conditions de pression et de température sont ajustées aux conditions optimales pour le cokage des goudrons sur le matériau catalytique, dans l'enceinte de réaction 14.

Le débit D_{gaz} du gaz est alors précisément mesuré par le moyen 8 sur toute la durée Δt de l'échantillonnage, afin de pouvoir calculer le volume (ou la masse) exact de gaz qui a été prélevé pour le cokage. Un débitmètre volumique permettra l'expression de la concentration en goudrons en mg/Nm^3, tandis qu'un débitmètre massique permettra l'expression de la concentration en goudrons en ppm. Il est donc préférable que la valeur du débit D_{gaz} soit constante sur la durée d'échantillonnage du gaz, afin de s'affranchir d'une opération d'intégration de la fonction $D_{gaz}(t)$ sur le temps t. De plus, la stabilité et la constance des conditions d'écoulement du gaz limite la perturbation du phénomène de cokage. Dans le cas où la mesure de la concentration en goudrons est exprimée en milligrammes par normaux mètres cube (mg/Nm^3), il est nécessaire de calculer le volume normal de gaz qui a été échantillonné, c'est-à-dire le volume de gaz prélevé dans les conditions dites normales (P = 1 atm, T = 0°C). Dans le cas d'un débit constant, le volume de gaz échantillonné V_{gaz}, exprimé en normaux mètres cube (Nm^3), est calculé selon l'expression suivante :

$$V_{gaz} = V_{nor}^{mol} \cdot \frac{P_{cok}.D_{gaz}.\Delta t}{R.T_{cok}}$$

avec V_{nor}^{mol} : volume molaire normal égal à $2,2414.10^{-2}$ Nm^3/mol,

P_{cok} : pression de cokage dans l'enceinte 14,

T_{cok} : température de cokage dans l'enceinte 14,

D_{gaz} : débit du gaz prélevé,

Δt : durée de l'échantillonnage,

R : constante molaire des gaz parfaits égale à 8,3145 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.

Une fois que le volume de gaz prélevé a été déterminé, il s'agit alors de déterminer la quantité de goudrons qui était présente dans ce volume de gaz.

Les vannes v1 et v7 permettent de commander le débit du flux de gaz qui traverse l'enceinte de réaction 14. La pression du gaz est ajustée à sa valeur optimale P_{cok} pour le cokage par le détendeur 5, en amont de l'enceinte de réaction 14. La température de cokage est réglée au sein de l'enceinte 14 par une résistance thermostatée.

Des éléments 12 et 13 permettent de contrôler la pression et la température à chaque instant au sein de l'enceinte de réaction 14.

Une fois que la température et la pression du gaz sont ajustées respectivement aux valeurs T_{cok} et P_{cok}, le gaz traverse alors le lit catalytique situé dans l'enceinte 14. Les goudrons en phase gazeuse contenus dans le gaz donnent du coke sur le support catalytique selon la stœchiométrie suivante :

$$C_x H_y O_z \rightarrow \tau_{cok}.x\, C_s + phase\ gazeuse$$

avec τ_{cok} : taux de cokage

Le matériau catalytique étant défini (nature, forme,…), il reste à préciser la configuration du lit catalytique 114. L'enceinte de réaction 14 peut être un réacteur cylindrique et le lit catalytique 114 qu'elle contient est un lit fixe solide, de diamètre égal au diamètre interne de l'enceinte de réaction 14, qui peut être envisagé selon deux configurations différentes

représentées aux figures 9 et 10, où les flèches représentant la direction du flux de gaz à travers l'enceinte de réaction 14.

Un lit catalytique 114 dit « long » tel que celui de la figure 9, où la section de l'enceinte de réaction 14 est petite par rapport à sa longueur et où le trajet du flux de gaz est long, induit une plus forte perte de charge et un temps de séjour plus long qu'un lit dit « large » tel que celui de la figure 10, où l'enceinte de réaction 14 est de forme inverse et le lit catalytique disposé en une couche plus mince, pour un même débit de gaz circulant en son sein, ce qui favorise le taux de cokage des goudrons mais augmente les pertes de charge.

Le lit catalytique 114 est principalement caractérisé par :

- sa hauteur,
- son diamètre,
- sa porosité,
- les caractéristiques de son matériau catalytique.

Les vannes v5 et v6 étant toujours fermées, le gaz à caractériser s'écoule, après avoir traversé le lit catalytique dans l'enceinte de réaction 14, au sein de la conduite d'échappement, la vanne v7 étant toujours ouverte.

Le gaz est alors refroidi dans le condenseur 21 par échange de chaleur afin de condenser les goudrons qui n'ont pas donné du coke sur le support catalytique et afin de diminuer la température du gaz d'échappement. Une fois refroidi et exempt de toute

espèce condensable, le gaz est évacué dans l'atmosphère ou réinjecté dans sa conduite 100 d'origine.

L'étape d'échantillonnage ou de prélèvement du gaz à caractériser se termine alors par la fermeture de la vanne v1. La pression au sein de l'enceinte de réaction 14 baisse, et le phénomène de cokage des goudrons est stoppé. Le coke étant un composé stable et solide, la quantité de coke formé reste constante jusqu'à l'opération de combustion du coke.

Le dispositif doit permettre une mesure pseudo-continue, et donc la réitération du procédé de mesure de manière successive. Il est donc nécessaire de conserver en fonctionnement, tout au long du procédé de mesure, les systèmes 3 et 4 permettant de maintenir des conditions de prélèvement du gaz optimales.

Etape 2 : Combustion du coke

L'enceinte de réaction 14 contient le coke formé par les goudrons ainsi que du gaz de la conduite 100 sous la pression P_{cok}. Il s'agit de réaliser la combustion du coke pour former de manière quantitative du CO_2, qu'il sera ensuite possible de doser. Il est donc nécessaire de maîtriser la composition du gaz avant la combustion du coke, et aussi d'évacuer les gaz présents dans l'enceinte de réaction 14 qui pourraient réagir avec O_2, former du CO_2 ou perturber la mesure du CO_2.

L'inertage de l'enceinte de réaction 14, qui consiste à faire circuler à travers l'enceinte de réaction un gaz inerte, tel que N_2 ou Ar, afin d'éliminer toute autre trace de gaz, est donc effectué. La vanne v1 étant fermée, l'ouverture de la vanne v6

permet au gaz inerte du réservoir 9 de circuler au travers du lit catalytique jusqu'à la conduite d'échappement. L'opération d'inertage permet également de diminuer sensiblement la température au sein de l'enceinte de réaction avant la combustion du coke, et ce afin de maîtriser ensuite plus aisément la température à laquelle aura lieu la combustion (dans le cas où la température de combustion T_{comb} est plus faible que la température de cokage T_{cok}). La durée de l'inertage recherchée est de l'ordre de quelques secondes pour un volume de gaz inerte injecté permettant au moins une dizaine de renouvellements dans l'enceinte de réaction 14.

Une fois que l'atmosphère de l'enceinte de réaction 14 est inerte, l'alimentation en gaz inerte est coupée par fermeture de la vanne v6. Les vannes v1, v5 et v6 étant fermées, la pompe 15 permet d'évacuer le gaz et d'établir un vide au sein de l'enceinte de réaction 14. La pression du vide est alors égale à la pression partielle du gaz inerte, et est inférieure à 10 mbars, préférentiellement inférieure à 1 mbar. La pression du vide qu'il est possible d'établir au sein de l'enceinte de réaction 14 dépend de la pompe 15 mise en place. La valeur P_{min} désigne la valeur de la pression du vide établi dans l'enceinte de réaction 14 à la température de combustion du coke T_{comb}.

La vanne v7 se ferme, la pompe 15 est stoppée et la température dans l'enceinte de réaction 14 est inférieure à T_{comb}. La vanne v5 s'ouvre afin d'alimenter en comburant O_2 l'enceinte de réaction 14. Les actions d'ouverture et de fermeture de la vanne v5 doivent

s'effectuer avec précaution étant donné la réactivité du dioxygène. La quantité de O_2 introduite doit être précisément maîtrisée afin que la mesure en % du CO_2 puisse permettre de calculer une quantité de CO_2 formé. La quantité de gaz O_2 introduite dans l'enceinte de réaction 14 doit être au moins 5 fois, préférentiellement 10 fois, supérieure à la quantité de coke présente sur le matériau catalytique, et ce afin d'assurer une combustion complète et totale du coke C_s selon la réaction :

$$C_s + O_2 \rightarrow CO_2$$

Il est à noter que cette réaction ne modifie pas le nombre de molécules gazeuses en présence dans le milieu.

Il est également possible que la combustion du coke se réalise indirectement selon les réactions :

$$2\,C_s + O_2 \rightarrow 2\,CO \quad \& \quad 2\,CO + O_2 \rightarrow 2\,CO_2$$

Le gaz CO formé n'est stable que pour des températures supérieures à 1300 K qui ne sont jamais atteintes au sein du dispositif de mesure des goudrons. Il est à noter que ces réactions ne modifient pas le nombre de molécules gazeuses en présence dans le milieu.

Une fois que la quantité de O_2 introduite est suffisante pour que la combustion de tout le coke soit réalisée, la vanne v5 est fermée et la température au sein de l'enceinte de réaction 14 thermostatée est augmentée jusqu'à la valeur T_{comb}. La pression dans l'enceinte de réaction 14 atteint alors la valeur P_{comb}. La quantité de O_2 introduite est contrôlée par l'augmentation de la pression dans l'enceinte de

réaction 14 mesurée par l'élément 12. Connaissant le volume interne de l'enceinte de réaction 14, le volume occupé par le lit catalytique, la température à laquelle est introduit le comburant O_2, et la pression dans l'enceinte de réaction 14, il est possible de déterminer la quantité de O_2 qui a été introduite dans l'enceinte de réaction 14.

L'augmentation de la pression ΔP_{comb} qui correspond à l'introduction du comburant O_2 dans l'enceinte de réaction 14 doit être supérieure à 10 fois la pression P_{min} du vide pour que la mesure du CO_2 soit quantitative.

Les vannes v1, v5, v6 et v7 sont fermées et l'enceinte de réaction 14 contient du O_2 non consommé, du CO_2 à doser et du gaz inerte que la pompe 15 n'a pas pu évacuer.

Etape 3 : Mesure & traitement de données.

Le moyen de mesure du CO_2 formé par l'analyseur 11 permet de déterminer la concentration volumique ou molaire du CO_2 dans la matrice gazeuse. Le calcul de la quantité de CO_2 correspondante fournit un équivalent carbone (ou CO_2) à la mesure des goudrons contenus dans le gaz à caractériser. Connaissant la nature des goudrons en présence dans ce gaz à caractériser, il est alors possible de calculer la concentration en goudrons du gaz en mg/Nm^3 (voir figure 7).

Sur cette figure 7, l'étape E1 est une mesure de dioxyde de carbone accomplie par l'analyseur 11. Les résultats sont fournis à l'unité de traitement de données 23 qui calcule un équivalent en carbone brut (étape E2) d'après le volume de gaz prélevé, la

température, la pression et le taux de cokage mesuré auparavant par divers moyens (d'après l'étape E3), puis l'équivalent en carbone corrigé par l'humidité (étape E4) d'après la mesure de l'humidité dans le gaz (étape E5) ; puis l'équivalent en carbone corrigé en eau et en méthane (étape E6) d'après la mesure du méthane dans le gaz (étape E7) ; un équivalent en carbone corrigé est finalement obtenu (étape E8).

La comparaison avec un modèle (étape E9) obtenu pour une molécule ou un ensemble de molécules donne la concentration en goudrons dans le gaz (étape E10). Une discrimination peut ensuite avoir lieu à l'étape E11 pour ordonner que les calculs suivants auront lieu soit sur des enceintes de fort volume 141 et 142 pour une concentration trouvée supérieure à une limite, ou au contraire sur des enceintes de faible volume 143 et 144 pour des concentrations inférieures à cette limite. Cette étape sera explicitée à propos de la figure 2, décrite plus loin.

Une fois la mesure effectuée, un nouvel inertage (ou purge) est réalisé afin d'évacuer le gaz O_2 en présence dans l'enceinte de réaction 14. Le comburant O_2 pourrait réagir avec les goudrons présents dans le gaz prélevé pour le cycle de mesure suivant et ainsi perturber la mesure des goudrons correspondante. L'opération d'inertage permet par exemple une dizaine de renouvellements du volume de l'enceinte de réaction 14.

Un nouveau cycle de mesure peut alors commencer. La succession rapide des cycles de mesure, et donc de mesures temporellement locales, assure la

continuité du suivi de la concentration en goudrons dans un flux gazeux.

Les vannes v1 et v7 s'ouvrent afin de prélever le gaz à caractériser pour qu'il donne du coke de nouveau sur le matériau catalytique. La pression et la température au sein de l'enceinte de réaction ont alors été ajustées respectivement aux valeurs P_{cok} et T_{cok}. Le procédé de mesure se poursuit comme il a précédemment été décrit.

Lorsque le dispositif finit de réaliser son dernier cycle de mesure, les vannes v6 et v7 s'ouvrent afin de réaliser un inertage de l'enceinte de réaction et des conduits d'échappement. Les vannes v6 puis v7 se referment. La température et la pression au sein de l'enceinte étant proches de 350 K et 1 bar.

L'évolution de la pression dans l'enceinte de réaction 14 est mesurée par le diagramme de la figure 3.

Dimensionnement

Afin d'étudier les régimes de fonctionnement du dispositif et définir ses dimensions, on définit ou rappelle la nature des grandeurs suivantes :

- P_{cok} : pression de cokage des goudrons,
- T_{cok} : température de cokage des goudrons,
- D_{gaz} : débit du gaz prélevé pour l'échantillonnage,
- Δt : durée de l'échantillonnage,
- R : constante des gaz parfaits,
- V_{nor}^{mol} : constante du volume molaire normal,
- V_{gaz} : volume normal de gaz prélevé,
- τ_{cok} : taux de cokage,

- n_{coke} : quantité de coke déposé sur le matériau catalytique,
- C_{tar} : concentration massique en goudrons du gaz,
- MM_{tar} : masse molaire moyenne des goudrons,
- n_{tar} : quantité de goudrons dans le gaz prélevé,
- m_{tar} : masse de goudrons dans le gaz prélevé,
- x : nombre moyen d'atome C par molécule de goudron,
- V_{tot} : volume interne de l'enceinte de réaction 14,
- V : volume utile ou non occupé de l'enceinte de réaction 14,
- e : taux d'occupation du lit catalytique,
- T_{comb} : température de combustion du coke,
- P_{comb} : pression de combustion du coke,
- ΔP_{comb} : pression du O_2 introduit et du CO_2 formé,
- P_{min} : pression du vide,
- n_{O2} : quantité de O_2 introduite pour la combustion,
- K : rapport n_{O2} / n_{coke}.

La formule brute des goudrons est du type $C_xH_yO_z$. Dans le cadre du procédé de mesure des goudrons de ce dispositif, il est établi que :

$$C_{tar} = \frac{m_{tar}}{V_{gaz}} = \frac{MM_{tar}.\Delta P_{comb}.V.T_{cok}}{T_{comb}.K.\tau_{cok}.x.V_{nor}^{mol}.P_{cok}.D_{gaz}.\Delta t}$$

$$V = (1-e).V_{tot}$$

$$\Delta P_{comb} = P_{comb} - P_{\min} = \frac{n_{O_2}.R.T_{comb}}{V}.$$

Il s'agit de dimensionner le dispositif de mesure des goudrons dans quelques cas particuliers, qui correspondent au plus près aux applications pour lesquelles le dispositif est destiné. Cependant, il ne s'agit que d'une illustration non limitative, dont les paramètres pourront être réajustés en fonction de l'application visée.

L'un des matériaux catalytiques les mieux adaptés pour ce dispositif de mesure des goudrons est l'alumine activée γ-Al_2O_3, préférentiellement sous forme sphérique. D'après la littérature, les conditions de cokage en pression et température peuvent être fixées à P_{cok} = 4 bars et T_{cok} = 1000 K. Ces valeurs seront conservées pour l'application numérique. Pour le dimensionnement, on considère de manière idéale que tous les goudrons en présence dans le gaz à caractériser donnent du coke sur le lit catalytique (taux de cokage égal à 1), dont la configuration au sein de l'enceinte de réaction lui octroie un taux d'occupation e de 50%.

Il est également supposé que le comburant O_2 introduit provient d'un réservoir qui contient du gaz O_2 pur. Le coke étant supposé être du carbone pur, soit $K = \frac{n_{O_2}}{n_{coke}}$, $n_{coke} = n_{CO_2}^{formé}$, $n_{O_2}^{non\ réagi} = n_{O_2} - n_{CO_2}^{formé}$ et la valeur de détection du CO_2 est $\frac{n_{CO_2}^{formé}}{n_{O_2}^{non\ réagi} + n_{CO_2}^{formé}}$. Dans le cas où K>10, on peut admettre que $n_{O_2}^{non\ réagi} \approx n_{O_2}$ et que $n_{O_2}^{non\ réagi} >> n_{CO_2}^{formé}$, et donc que la valeur de la détection volumique ou molaire du CO_2 sera égale à 1/K. Puisque les détecteurs de CO_2 ont habituellement un seuil minimal de détection de

l'ordre du ppm, il est nécessaire que la valeur de la détection du CO_2 1/K soit supérieure à 10^{-6}, et donc que K soit inférieur à 10^6. Puisque les détecteurs IR peuvent mesurer de fortes concentrations en CO_2, il est possible d'élargir la contrainte sur la valeur minimale du paramètre K. Le paramètre K est ainsi contraint selon :

$$5 < K < 10^6$$

Dans le cas de la présente étude, on détermine de manière non limitative que T_{comb} = 350 K. Cette valeur de T_{comb} est déterminée dans le cadre d'une application numérique. En pratique, la température de combustion du coke T_{comb} pourra être comprise de manière non limitative entre 500 K et 1000 K, de manière à effectuer une combustion rapide et totale du coke.

En pratique, un mélange de O_2 à y% sera moins délicat à mettre en œuvre que le gaz O_2 pur, mais la pression ΔP_{comb} sera alors multipliée par 100/y, et le dimensionnement du dispositif sera à adapter en fonction de cette variable.

Une pompe classique est capable d'établir un vide de l'ordre du millibar. On suppose donc dans ce cas que P_{min} = 1 mbar ou 100 Pa. En considérant que le dispositif de mesure des goudrons doit fournir un suivi pseudo-continu, et donc mettre en œuvre une succession rapide de mesures consécutives, il est nécessaire que le mélange O_2 + CO_2 présent dans l'enceinte de réaction au moment de la combustion du coke soit évacué en quasi totalité après que la mesure a eu lieu. De plus, plus la pression de combustion est élevée, plus la combustion du coke sera complète et totale. Ainsi, la

valeur P_{comb} (ou ΔP_{comb}) peut avantageusement être supérieure à 10 fois la valeur de P_{min} pour que les mesures successives soient quantitatives. La contrainte sur ΔP_{comb} peut donc être :

$$\Delta P_{comb} > 1000 \text{ Pa}.$$

Si l'introduction de O_2 ne suffisait pas à atteindre la valeur P_{comb} minimale pour que la quantité relative de gaz analysée soit significative, il serait introduit du gaz inerte en plus du comburant afin d'atteindre 1000 Pa. Cette opération implique de s'assurer que la dilution de CO_2 ne sera pas excessive vis-à-vis du détecteur de CO_2.

Dans le cadre de cette application numérique, nullement limitative, les variables fixées sont alors les suivantes (Tableau I) :

Tableau I

P_{cok}	T_{cok}	Taux de cokage	e	T_{comb}	P_{min}
4 bars	1000 K	1	0,5	350 K	100 Pa

En pratique, une température de combustion de 350 K serait trop faible mais l'insuffisance de cette variable tend à compenser le cas idéal d'un taux de cokage égal à 1.

En considérant le naphtalène comme modèle des goudrons en présence dans le gaz, on a x = 10 et MM_{tar} = 128 g/mol.

Dans ces conditions, l'équation d'étude du dispositif devient :

$$C_{tar} = 4{,}07908.10^{-3} \cdot \frac{\Delta P_{comb}.V}{K.D_{gaz}.\Delta t} .$$

Le but de ces approximations est d'étudier les relations entre les variables de dimensionnement que sont :

- le volume de l'enceinte de réaction 14,
- la pression à atteindre avant la combustion,
- la valeur de détection du CO_2,
- le débit du gaz prélevé pour le cokage,
- la durée d'échantillonnage.

Les contraintes sur ces deux derniers paramètres (débit et durée du prélèvement) dépendent de l'installation sur laquelle le dispositif est utilisé et des exigences de l'utilisateur. On rappelle que la valeur D_{gaz} du débit de gaz prélevé doit être inférieure à 10% du débit de gaz dans la conduite principale 100, et que la durée Δt d'échantillonnage du gaz ne doit pas excéder 5 minutes, préférentiellement 1 minute.

La plage de concentrations en goudrons qu'il est possible de mesurer dans ces conditions peut être illustrée par une indication, non limitative, des valeurs extrêmes des paramètres dits « de fonctionnement » suivants du tableau II :

Tableau II

P_{comb}		V		K		D_{gaz}		Δt	
min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
10 mbars	5 bars	100 mL	10 L	5	10^6	0,1 m^3/h	10 m^3/h	10 sec	5 min

Idéalement, la plage de concentrations en goudrons couverte par le dispositif dimensionné selon les paramètres de fonctionnement précédemment définis s'étend largement au-delà de 0,1 - 10 000 mg/Nm^3. Cependant, ce cas idéal n'intègre pas les

contradictions techniques et les limites physiques d'un système réel.

En pratique, le dimensionnement du dispositif est surtout problématique pour mesurer de faibles concentrations de goudrons dans un flux gazeux. Pour les fortes concentrations, la quantité de CO_2 à former pour le détecter de manière quantitative étant facilement atteinte, l'utilisateur configurera les paramètres de fonctionnement du dispositif selon ses propres exigences.

Les conditions de prélèvement du gaz lors d'une mesure d'une forte concentration de goudrons est illustrée par l'exemple suivant du tableau III et de la figure 11 :

Tableau III

Cas	C_{tar}	V	ΔP_{comb}	K
dim1	5 g/Nm^3	5 L	50 mbars	10
dim2	1 g/Nm^3	5L	50 mbars	10
dim3	5 g/Nm^3	1 L	50 mbars	10
dim4	5 g/Nm^3	5 L	50 mbars	5

Les conditions de prélèvement pour la pseudo-continuité des mesures (Δt < 1 min) et la non-perturbation de l'écoulement principal (D_{gaz} < 10%) sont aisément respectées.

Pour de faibles concentrations en goudrons, quelques exemples de dimensionnements sont présentés ci-après.

Faibles concentrations

L'étude se situe au seuil minimal de mesure des goudrons du dispositif égal à 0,1 mg/Nm^3. L'équation générale de l'étude s'exprime selon :

$$C_{tar} = \frac{m_{tar}}{V_{gaz}} = \frac{MM_{tar}.\Delta P_{comb}.V.T_{cok}}{T_{comb}.K.\tau_{cok}.x.V_{nor}^{mol}.P_{cok}.D_{gaz}.\Delta t}$$

Afin de ne pas se limiter au goudron particulier « naphtalène », on définit un facteur A_{tar} qui rend compte de la nature des goudrons :

$$A_{tar} = \frac{MM_{tar}}{x}$$

Le facteur A_{tar} varie pour la très grande majorité des goudrons entre les valeurs 13 pour les composés insaturés, et 25 pour les composés qui comportent de nombreux hétéroatomes. Cette valeur sera déterminée par l'utilisateur à la condition qu'il connaisse la nature des goudrons en présence dans le gaz qu'il a à caractériser.

Les conditions de l'étude sont rappelées dans le tableau IV suivant :

Tableau IV

P_{cok}	T_{cok}	Taux de cokage	e	T_{comb}	P_{min}
4 bars	1000 K	1	0,5	350 K	100 Pa

Les paramètres dont les contraintes sont précisément quantifiables sont exposés dans le tableau V suivant :

Tableau V

P_{comb}		K		A_{tar}	
min	max	min	max	min	max
10 mbars	5 bars	5	10^6	13	25

Si on considère que la concentration en goudrons dans le flux de gaz à caractériser est égale à 0,1 mg/Nm^3, alors l'équation d'étude devient :

$$\frac{D_{gaz}.\Delta t}{V} = 3{,}18678 \cdot \frac{A_{tar}.\Delta P_{comb}}{K} .$$

La figure 12 corrélée au tableau VI rend compte des conditions de prélèvement en fonction du dispositif et des goudrons à mesurer :

Tableau IV

Cas	V	A_{tar}	ΔP_{comb}	K
dim5	100 mL	13 g/mol	20 mbars	100
dim6	100 mL	25 g/mol	20 mbars	100
dim7	250 mL	13 g/mol	20 mbars	100
dim8	100 mL	13 g/mol	20 mbars	25

Le cas « dim5 » correspond à un fonctionnement standard. Le volume utile de l'enceinte de réaction est le plus faible possible, afin de mesurer de faibles concentrations de goudrons le plus précisément possible. Les goudrons en présence sont de types HAP sans hétéroatomes. La pression de combustion P_{comb} est 20 fois supérieure à la pression P_{min} du vide. La détection volumique du CO_2 sera de l'ordre de 1%.

Dans le cas « dim2 », les goudrons à mesurer comportent des hétéroatomes et/ou sont saturés. Les conditions de prélèvement sont alors plus difficiles dans la mesure où le prélèvement (ou échantillonnage) doit être la plus rapide possible et où le débit du gaz

prélevé ne doit pas excéder 10% du débit de la conduite principale. En considérant une conduite principale dont le flux à caractériser s'écoule à un débit de 100 Nm^3/h, la durée d'échantillonnage du gaz s'élève à 1 minute.

Dans le cas « dim3 », le volume utile de l'enceinte est plus important et la durée minimale de prélèvement est de 75 secondes.

Dans le cas « dim4 », le fait d'augmenter la précision de la mesure en augmentant la détection du CO_2 à 4% fait que la durée minimale de prélèvement du gaz s'élève à 2 minutes.

L'étude propose divers modes de fonctionnement, par la variation des paramètres du dispositif, qui correspondent à différentes concentrations en goudrons du gaz à caractériser, à divers dimensions du dispositif ou divers exigences de l'utilisateur. Le dispositif de mesure des goudrons en phase gazeuse dans un flux gazeux à haute température respecte bien les critères suivants :

- mesure quantitative de la totalité des goudrons en présence dans le gaz à caractériser, sur la gamme de concentrations allant de 0,1 à 10 000 mg/Nm^3 ;
- mesure en ligne pseudo-continue, de l'ordre de la minute ou considérée comme telle par l'utilisateur ;
- mesure pouvant s'appliquer à un gaz à haute température (T>800°C).

Cependant, en pratique, le taux de cokage est inférieur à 100%, ce qui augmente proportionnellement les valeurs des paramètres relatifs au dimensionnement du dispositif ou aux conditions de prélèvement du gaz. Ainsi, afin d'optimiser le caractère pseudo-continu de la mesure, c'est-à-dire afin de diminuer la durée d'un cycle de mesure, le dispositif dit de base peut évoluer en un dispositif dit opérationnel.

Dispositif opérationnel

Le dispositif opérationnel est décrit à la figure 2. Il permet de réaliser les mêmes opérations que le dispositif de base, suivant les mêmes phénomènes physico-chimiques régis par les mêmes équations, mais est adapté à la mesure pseudo-continue d'une large gamme de concentrations en goudrons avec deux dimensions d'enceintes de réaction. Les différences entre le dispositif dit opérationnel et le dispositif dit de base sont :

- la présence dans le dispositif de deux paires d'enceintes de réaction, 141 et 142, et 143 et 144, de volumes différents,
- la disposition des éléments permettant le suivi en continu de la concentration en CO_2 dans un flux gazeux.

Une paire d'enceintes est un ensemble de deux enceintes identiques. Ainsi, les enceintes 141 et 142 sont identiques. Elles ont le même volume utile, le même matériau catalytique, le même taux d'occupation par le lit catalytique 114, etc. Il en est de même pour les enceintes 143 et 144.

La conduite de prélèvement, maintenant référencée par 201, comprend les mêmes équipements que dans la réalisation de la figure 1 (1, v1, 2, v2, 3, 4, 5, 6, 7) en amont, mais elle bifurque vers les enceintes de réaction respectives à une vanne de commutation v8 en deux branches 202, 203 qui bifurquent elles-mêmes à d'autres vannes de communication v91, v92 en sous-branches 204, 205, 206 et 207, menant respectivement aux enceintes de réaction 141 à 144 par des clapets anti-retour respectifs 251, 252, 253 et 254. De même, les réservoirs 9 et 10 mènent aux enceintes de réaction 141 à 144 par des conduites bifurquantes, comprenant ici une portion commune de conduite 208. Le contenu des réservoirs 9 et 10 débouche sur la portion commune de conduite 210 par des vannes de commutation v112 et v111 qui dirigent les flux gazeux dans un sens ou dans l'autre de la portion de conduite commune 208. Aux extrémités de celle-ci, d'autres vannes de commutation v121 et v122 dirigent les flux gazeux vers l'une des enceintes (141 et 142, ou 143 et 144) de chacune des paires.

L'analyseur de CO_2 11 et l'unité de traitement de données 23 sont conçues pour effectuer leur travail pour l'une ou l'autre des enceintes de réaction 141 à 144, en utilisant des moyens de commutation électriques non représentés en détail et en utilisant des capteurs dans chacune des enceintes de réaction 141 à 144. De même, des moyens de mesure de la pression 12 et de la température 13, qui commandent encore la vanne v5 du réservoir 10, travaillent sur l'une ou l'autre des

enceintes de réaction 141 à 144 par des moyens de commutation électriques.

Les conduites de sortie des enceintes de réaction 141 à 144 se rejoignent ensuite par d'autres vannes de commutation, v131 et v132 au sein de chaque paire, puis v14. Les gaz effluents parviennent au condenseur 21, à la pompe 15, au moyen 8 de mesure du débit de gaz, à un élément 22 de réglage du débit, à l'analyseur 111 de CO_2 mentionné plus et à un clapet anti-retour 24.

Il a été démontré qu'un volume utile faible d'enceinte de réaction est mieux adapté à la mesure d'un flux gazeux de faible concentration en goudrons, et qu'un volume utile important d'enceinte de réaction est mieux adapté à la mesure d'un flux gazeux de forte concentration en goudrons, pour des raisons de détection des concentrations volumiques en CO_2. Ainsi, le dispositif présente deux types d'enceintes, un type à faible volume (143 et 144) et un type à fort volume (141 et 142), pour la mesure des gaz à faibles et fortes concentrations en goudrons. En fonction de la valeur de la concentration en goudrons du gaz, l'unité de traitement des données 23 privilégiera l'utilisation d'une paire d'enceintes plutôt que l'autre (voir figure 7).

Pour la mesure en continue des goudrons dans un flux gazeux, deux enceintes de réaction d'une même paire seront mises à contribution de manière alternative afin de diminuer la durée moyenne d'un cycle de mesure, et ce selon le procédé suivant :

- le flux de gaz à caractériser est dirigé vers l'enceinte 141 (ou 143) pour le cokage des goudrons ;
- lorsque l'opération de cokage est terminée au sein de l'enceinte 141 (ou 143), le gaz est dirigé par action sur une vanne v91 (ou v92) vers l'enceinte 142 (ou 144) pour le cokage des goudrons ;
- au moment où la vanne v91 (ou v92) est actionnée, l'opération d'inertage de l'enceinte 141 (ou 143) est effectuée ;
- l'opération de combustion du coke au sein de l'enceinte 141 (ou 143) est effectuée, ainsi que la mesure du CO_2 formé ;
- si l'opération de cokage au sein de l'enceinte 142 (ou 144) se termine avant la fin de l'opération de combustion dans l'enceinte 141 (ou 143), la vanne v91 (ou v92) permettra de couper l'alimentation en gaz à caractériser vers les deux enceintes 141 (ou 143) et 142 (ou 144) ;
- la pompe 15 permet d'évacuer le gaz dans l'enceinte 141 (ou 143), après qu'il ait été analysé ;
- la concentration en CO_2 du flux de gaz évacué est de nouveau analysée par l'unité de traitement des données 23, un élément 22 permettant de réguler le débit du flux et le clapet anti-retour 24 empêchant les perturbations dans l'écoulement du gaz ;
- une fois le vide établi, et maintenu par la pompe, dans l'enceinte 141 (ou 143), un faible débit de

O_2 est injecté pendant un certain temps, le débit et la durée étant déterminés par l'utilisateur ;

- le débit de O_2 traverse le lit et est analysé par l'unité de traitement de données 23 afin de vérifier l'absence de traces de CO_2, témoin que la totalité du coke formé a bien été brûlée ;
- une fois que l'opération de cokage est terminée dans l'enceinte 142 (ou 144), et après inertage de l'enceinte 141 (ou 143), le flux de gaz à caractériser est dirigé vers l'enceinte 141 (ou 143), via la vanne v91 (ou v92), pour y commencer l'opération de cokage ;
- au moment où la vanne v91 (ou v92) est actionnée, l'opération d'inertage de l'enceinte 142 (ou 144) est effectuée.

Le procédé se répète ainsi, utilisant alternativement les enceintes de réaction d'une même paire afin de diminuer la durée d'un cycle de mesure, et ainsi optimiser le caractère continu de la mesure des goudrons effectuée par le dispositif objet de l'invention.

La mesure du CO_2 dans le gaz évacué par la pompe 15 constitue une vérification de la première mesure du CO_2 effectuée directement dans l'enceinte de réaction.

L'analyse du débit de O_2 constitue la preuve que tout le coke qui a été formé par les goudrons a bien été consommé par la réaction de combustion. De plus, dans le cas où du CO_2 est encore détecté, l'analyse du débit de O_2 par l'unité de traitement de données 23 est le moyen de s'affranchir des paramètres

de dimensionnement du dispositif pour affiner la mesure des goudrons. En effet, connaissant la pression, le débit volumique et la température du flux gazeux entre le régulateur de débit 22 et le clapet anti-retour 24, il est possible de quantifier la quantité de CO_2 qui a été formée à partir du coke non consommé lors de l'opération de combustion.

Un exemple de dimensionnement des principaux composants du dispositif opérationnel est donné ci-dessous :

- Dimensions de l'élément 1 en fritté : 5mm x 5mm,
- Perte de charge de l'élément 1 : < 0,1 bar,
- Porosité du fritté 1 : 0,1 à 2 µm,
- Température à l'échangeur 3 ou à la résistance électrique 4 : 1000 K,
- Diamètre des conduits de raccordement : 1/4 pouce (6,35 mm),
- Matériau catalytique : alumine activée sphérique γ-Al_2O_3,
- Diamètre moyen des billes de matériau catalytique : 1 mm,
- Surface spécifique du matériau catalytique : > 200 m^2/g,
- Densité du matériau catalytique : 2,8,
- Taux d'occupation du lit catalytique : 50%,
- Volume des enceintes 141 & 142 : 10 L,
- Diamètre des enceintes 141 & 142 : 15 cm,
- Volume des enceintes 143 & 144 : 200 mL,
- Diamètre des enceintes 143 & 144 : 3,5 cm,

- Température de cokage : 1000 K,
- Pression de cokage : 4 bars,
- Température de combustion : 750 K,
- Pression de vide imposé par la pompe 15 à la température T_{comb} : 1 mbar,
- Température du gaz d'inertage : 350 K,
- Pression de purge : 5 bars,
- Débit volumique du gaz d'inertage : 10 Nm^3/h.

Améliorations/Perspectives

La présence de méthane, ou d'autres molécules organiques susceptibles de produire du coke, est potentiellement perturbatrice dans le cadre de la mesure des goudrons effectuée par le dispositif. En effet, dans ce même cadre, le méthane n'est pas considéré comme un goudron alors qu'il est, tout comme les goudrons, susceptible de donner du coke sur le matériau catalytique. Ainsi, si le cokage du méthane n'est pas pris en compte, la mesure des goudrons sera sur-estimée.

Dans le cas général, il a été précisé dans le présent document que le cokage du méthane pouvait être considéré comme négligeable lorsqu'il représentait par exemple moins de 1 % du cokage des goudrons, c'est-à-dire que la quantité de coke due au méthane est inférieure à 1% de la quantité de coke formé par les goudrons.

Pour ce faire, et en considérant que les taux de cokage sur le matériau catalytique vis-à-vis du méthane et des goudrons sont identiques, la valeur maximale de la concentration massique en méthane

correspond à $\frac{16}{A_{tar}}\%$ de la concentration massique des goudrons en présence. Le facteur A_{tar} étant obtenu en divisant la masse molaire moyenne des goudrons en présence (en g/mol) par le nombre moyen d'atomes de carbone des molécules de goudrons en présence.

Si le cokage du méthane n'est pas négligeable devant le cokage des goudrons, et donc que la présence du méthane dans le gaz à caractériser est perturbatrice pour la mesure des goudrons, il s'agit de pouvoir corriger la mesure en éliminant la contribution du méthane dans le procédé de mesure.

Le mécanisme de combustion du coke, pour des températures variant de 350°C à 750°C, est régi par la cinétique de la réaction chimique, tandis que, pour des températures allant de 800°C à 1400°C, son mécanisme est régi par la diffusion de matière. La combustion du coke a lieu au sein du dispositif préférentiellement entre 500 K et 1000 K. Le mécanisme réactionnel de la combustion du coke dans le cadre de la présente invention est donc préférentiellement régi par la cinétique chimique.

D'autre part, il existe différentes natures de coke, provenant du cokage de différentes molécules de goudron (ou d'autres molécules organiques) dans des conditions données, dont les cinétiques chimiques vis-à-vis de la réaction de combustion sont différentes. Ainsi, pour une température fixée, une certaine nature de coke, spécifique d'une certaine nature de molécule de goudron, brûlera à une température différente de

celle d'une autre nature de coke, provenant d'une autre molécule de goudron. La valeur de la température de combustion du coke peut ainsi permettre de discriminer différentes natures de coke les unes des autres, et donc de discriminer la part de coke due à certains types de molécules vis-à-vis d'autres.

Par ce type d'amélioration possible de la présente invention, l'éventuelle présence de méthane susceptible de perturber la mesure (voir figure 5) peut être prise en compte, sans mise en œuvre de dispositif particulier, par exemple un prélèvement isotherme à une température adéquate (voir figure 6).

La figure 5 montre en effet, en fonction du temps (exprimé en secondes en abscisses) l'évolution du cokage du méthane (courbe 301 exprimant le poids de coke déposé en mg en ordonnées à gauche de la figure) sur de l'alumine activée à température variable (en °C en ordonnées à droite de la figure). Le méthane est à une concentration de 10% dans de l'argon. Il apparaît que le poids de coke déposé est significatif. Il faut donc s'affranchir du cokage du méthane.

La figure 6 illustre des courbes 303 et 304 analogues aux courbes 301 et 302 respectivement, qui montrent un cokage quasiment nul dans un palier isotherme du catalyseur. Elle montre que le catalyseur « alumine activée δ-Al_2O_3 » n'entraîne pas de formation significative de coke à partir de méthane si la température est correctement fixée. Le cokage temporaire qu'on observe sur la figure 6 est dû à l'élévation initiale de la température, et il ne subsiste pas.

En déterminant une température $T_{méthane}$ de combustion du coke dont le précurseur est le méthane, et en déterminant les conditions opératoires dans lesquelles les températures de combustion du coke issu des goudrons sont différentes de $T_{méthane}$, il serait possible de discriminer la contribution du méthane au cokage par rapport à la contribution au cokage des goudrons. L'unité de traitement des données 23 permet, via l'intégration des données mesurées à différentes températures de combustion, le calcul de la mesure des goudrons corrigée de la contribution du méthane.

Plus généralement, il est donc possible, en réalisant des cycles de mesure dans lesquels la valeur de la température de combustion du coke est différente sur chaque cycle successif de mesure, de potentiellement évaluer des concentrations en goudrons de natures différentes. Plus précisément, les goudrons mesurés (sur un cycle de mesure) sont ceux qui correspondent à la formation de coke qui a pu brûler quantitativement à la température de combustion consignée (sur ce même cycle de mesure).

D'autre part, la présence de vapeur d'eau favorise la destruction du coke par la réaction de vapo-gazéification. Connaissant sa concentration dans le flux de gaz à caractériser (et le taux de réaction avec le coke dans les conditions de cokage du dispositif), et en intégrant ces informations à l'unité de traitement des données 23 (voir figure 7), il est possible de corriger la valeur de concentration en goudrons qui a été obtenue. En effet, cette dernière

valeur, non corrigée, est sous-estimée puisqu'elle ne tient pas compte de la vapo-gazéification du coke.

REVENDICATIONS

1. Dispositif de mesure de concentration de goudrons circulant dans un flux de gaz, caractérisé en ce qu'il comprend une conduite (101, 201) de prélèvement d'un débit partiel du flux, une enceinte de réaction (14, 141, 142, 143, 144) comprenant un lit de matériau catalytique (114) qui produit un cokage des goudrons, un moyen de combustion de coke produit par le cokage, et un moyen de mesure (11) de dioxyde de carbone produit par la combustion du coke.

2. Dispositif de mesure de concentration de goudrons selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (2, 3, 4) d'ajustement de température du débit partiel du flux dans la conduite.

3. Dispositif de mesure de concentration de goudrons suivant l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le lit de matériau catalytique (114) est disposé sous forme divisée en occupant toute une section de l'enceinte de réaction, entre un débouché de la conduite de prélèvement (101, 201) dans l'enceinte de réaction et un exutoire de l'enceinte de réaction.

4. Dispositif de mesure de concentration de goudrons suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'il comprend des vannes (v1, v5, v7) pour ouvrir ou fermer l'enceinte de réaction,

et la faire communiquer ou non avec soit la conduite de prélèvement soit un réservoir d'oxygène (10).

5. Dispositif de mesure de concentration de goudrons suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend un réservoir de gaz inerte (9) relié à l'enceinte de réaction par une vanne (v6).

6. Dispositif de mesure de concentration de goudrons suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'il comprend une pluralité d'enceintes de réaction situées à des branches respectives (202 à 207) de la conduite (201), des vannes de commutation (v8, v91, v92) étant placées à des bifurcations de la conduite menant aux branches, les enceintes de réaction ayant des valeurs différentes.

7. Dispositif de mesure de concentration de goudrons suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il comprend une pluralité d'enceintes de réaction situées à des branches respectives (202, 207) de la conduite (201), des vannes de commutation (v8, v91, v92) étant placées à des bifurcations de la conduite menant aux branches, les enceintes de réaction étant réparties par groupes, et étant identiques entre elles pour chaque groupe.

8. Procédé de mesure de concentration de goudrons circulant dans un flux gazeux, caractérisé en

ce qu'il consiste à prélever un débit partiel du flux gazeux, à produire un cokage des goudrons dudit débit partiel par circulation à travers un lit catalytique, puis à susciter une combustion du coke et à mesurer une concentration en carbone de gaz issus de la combustion.

9. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon la revendication 8, caractérisé en ce que le débit partiel est maintenu à une température constante et identique à celle du flux gazeux, jusqu'au lit catalytique.

10. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce qu'il comprend un contrôle de quantité de gaz de débit partiel produisant le cokage.

11. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon l'une quelconque des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une injection d'une quantité contrôlée d'un gaz comburant à travers le lit catalytique pour susciter la combustion.

12. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon l'une quelconque des revendications 8 à 11, caractérisé en ce qu'il est répété et comprend une commutation entre au moins une paire de lits catalytiques, le cokage et la combustion étant entrepris alternativement sur les lits catalytiques de la paire.

13. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon l'une quelconque des revendications 8 à 12, caractérisé en ce qu'il comprend un lit catalytique, parmi une pluralité de lits catalytiques de valeurs différentes, pour accomplir le cokage et la combustion.

14. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon l'une quelconque des revendications 8 à 13, caractérisé en ce qu'il comprend un inertage du lit catalytique entre le cokage et la combustion.

15. Procédé de mesure de concentration de goudrons selon l'une quelconque des revendications 8 à 14, caractérisé en ce qu'il comprend aussi des mesures périodiques de concentration d'autres goudrons, en phase solide, dans le flux de gaz.

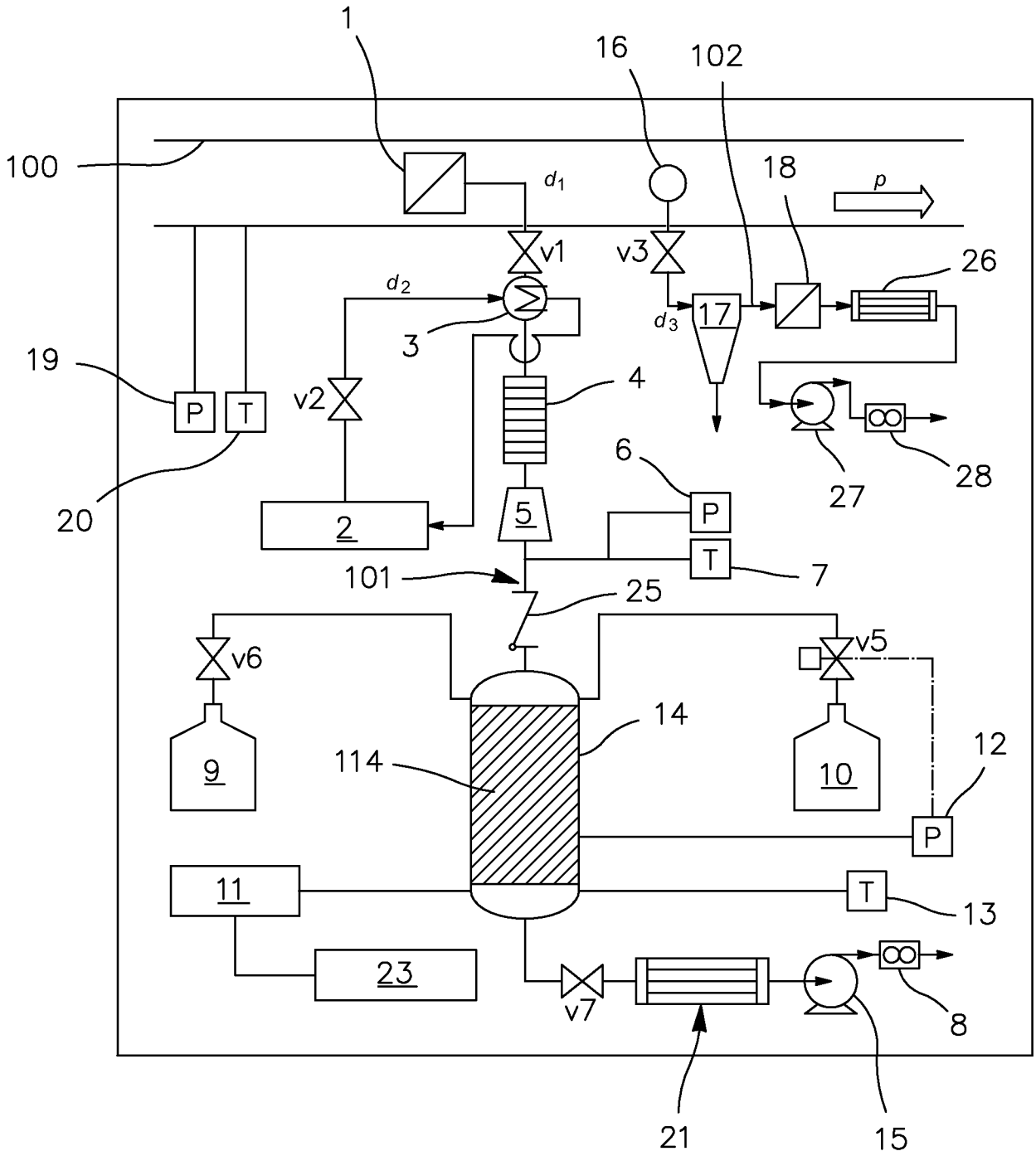

1
16
102
100
18
p
d_1
v1
v3
26
d_2
d_3
17
3
19
P
T
v2
4
6
20
2
5
P
27
28
T
7
101
25
v6
v5
14
9
114
10
12
P
11
T
13
23
v7
8
21
15

FIG. 1

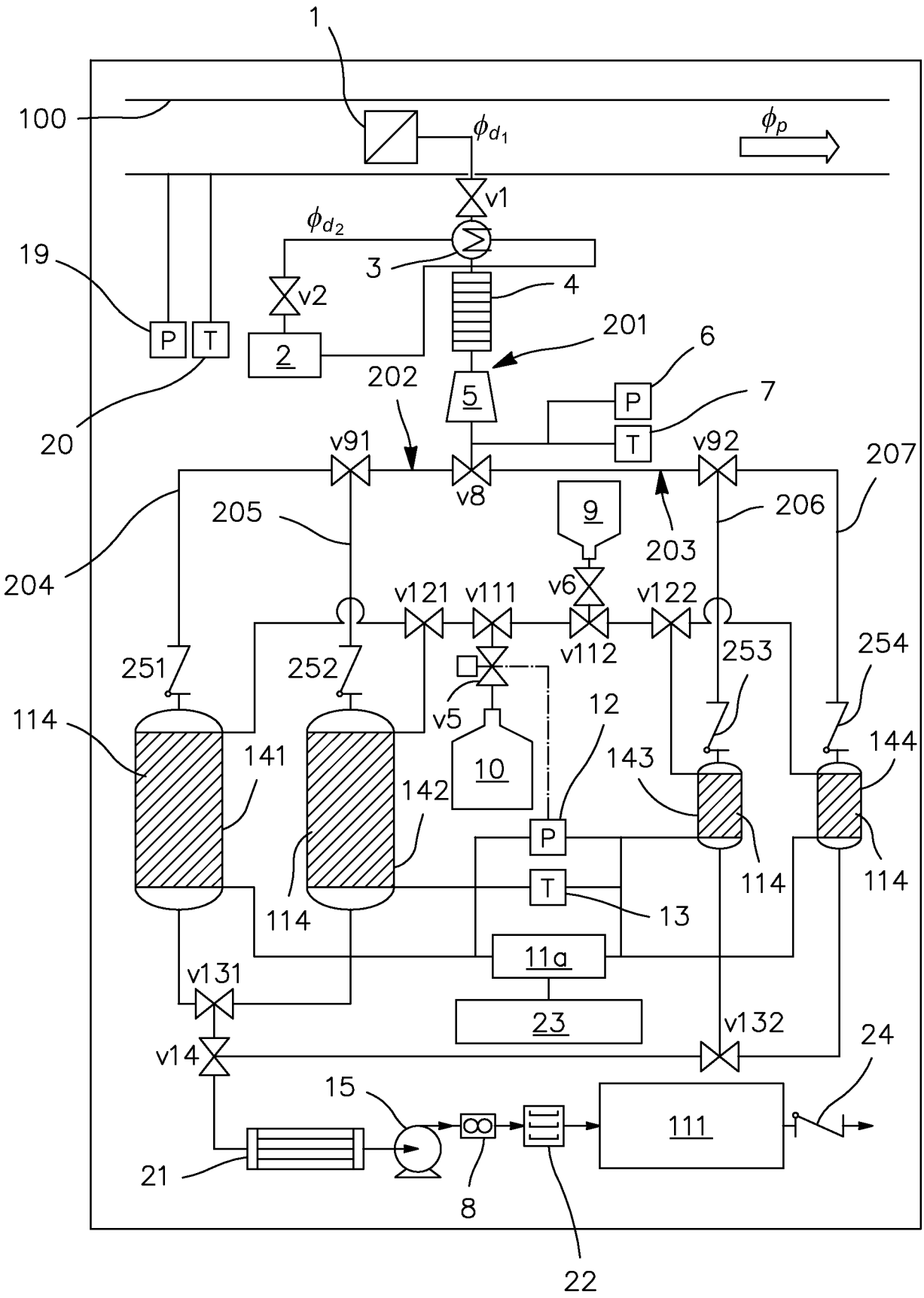

1
100
ϕ_{d_1}
ϕ_p
v1
ϕ_{d_2}
19
3
4
v2
P
T
2
201
6
202
5
7
20
P
T
v91
v92
207
v8
205
9
206
204
203
v121
v111
v6
v122
v112
253
254
251
252
v5
12
114
141
10
143
144
142
P
T
114
114
114
13
11a
v131
23
v132
24
v14
15
111
21
8
22

FIG. 2

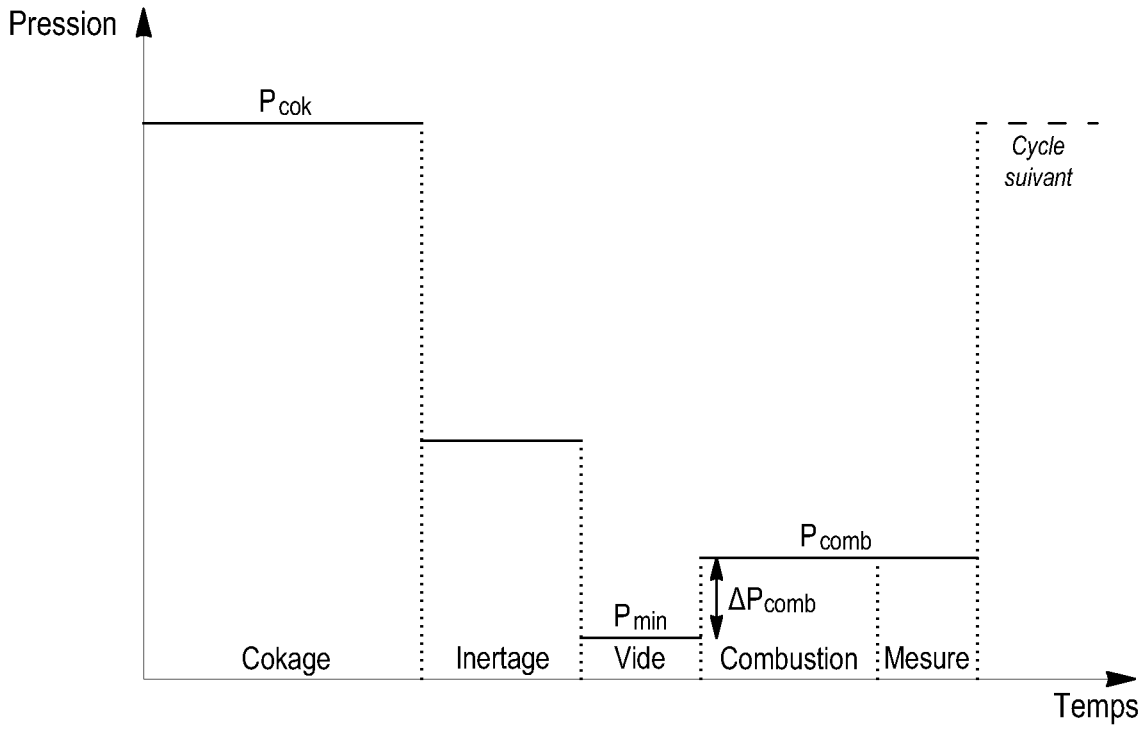

Pression
Pcok
Cycle
suivant
Pcomb
ΔPcomb
Pmin
Cokage
Inertage
Vide
Combustion
Mesure
Temps

FIG. 3

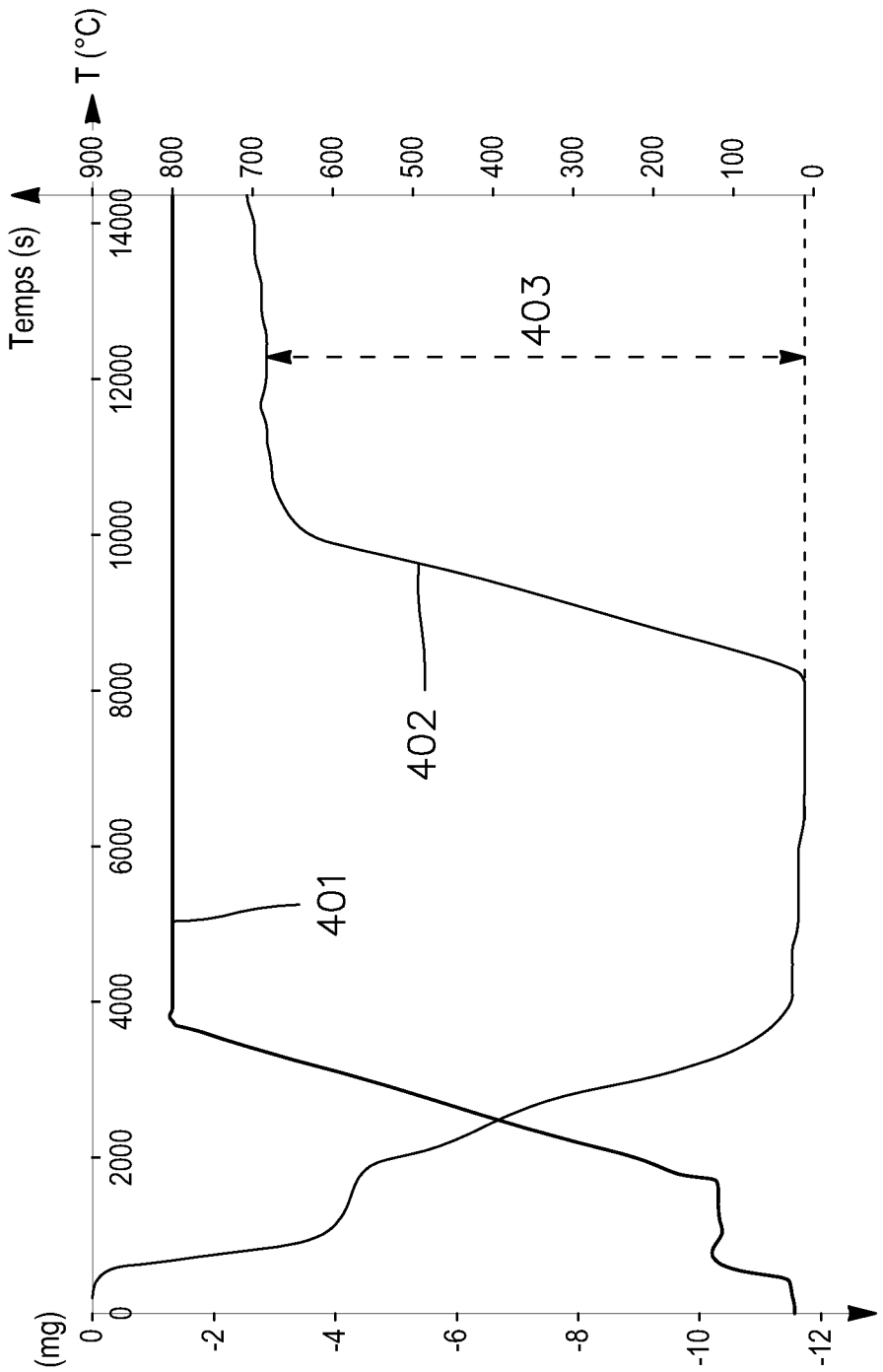

Temps (s)
T (°C)
(mg)
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
-2
-4
-6
-8
-10
-12
401
402
403

FIG. 4

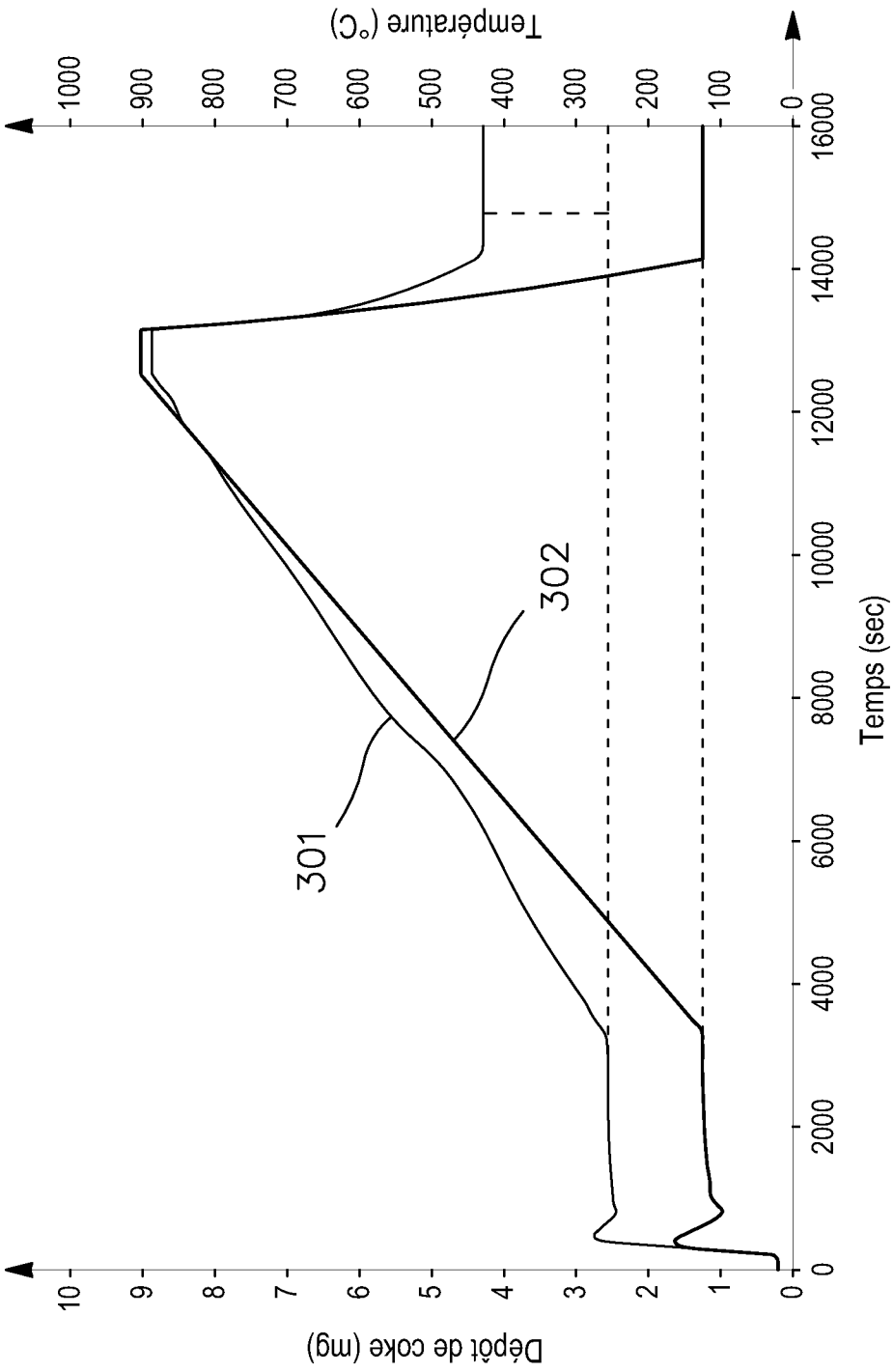

Température (°C)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
Dépôt de coke (mg)
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
0
2000
4000
6000
8000
10000
12000
14000
16000
Temps (sec)
301
302

FIG. 5

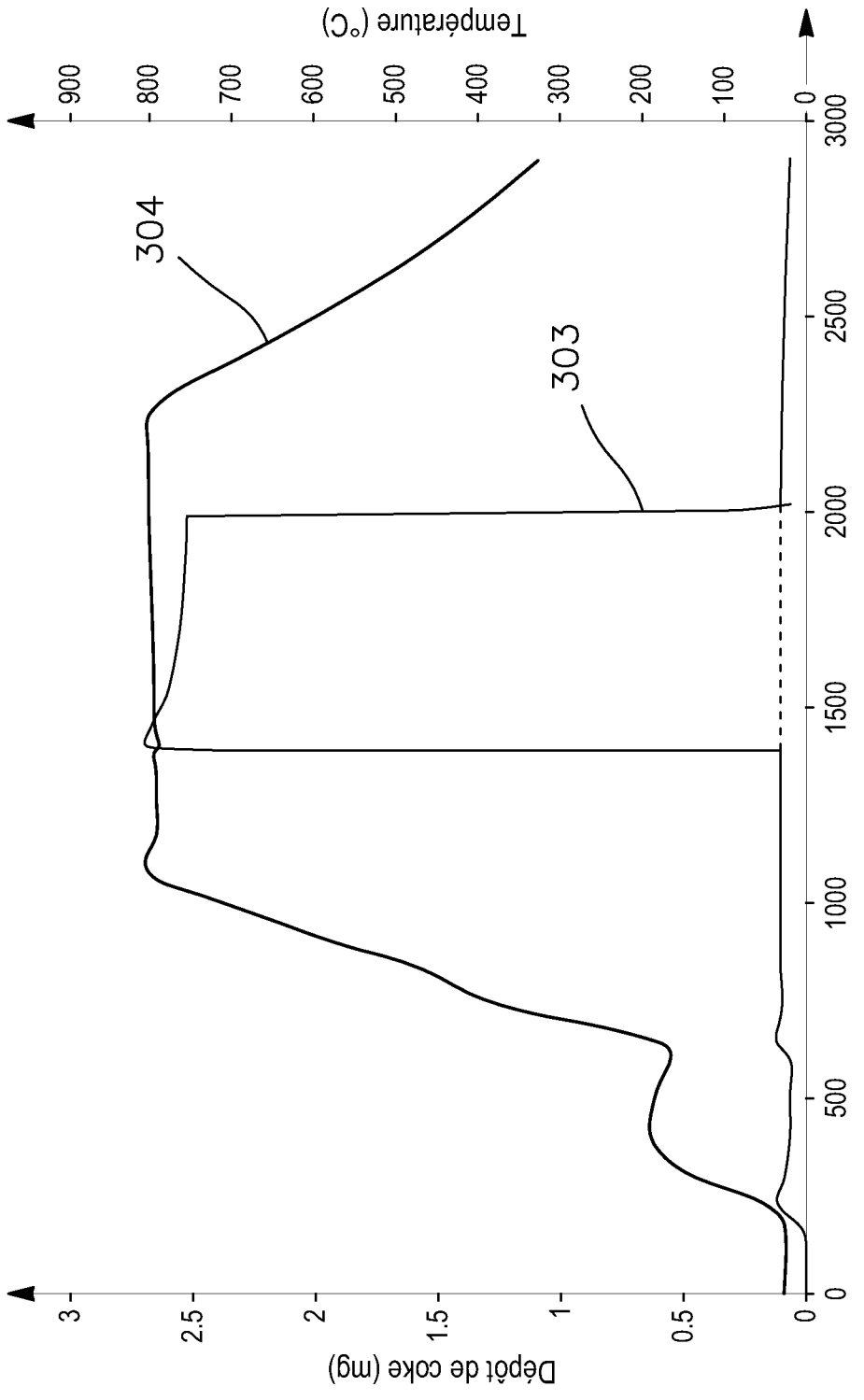

Température (°C)
900
800
700
600
500
400
300
200
100
0
304
303
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
Temps (sec)
Dépôt de coke (mg)
3
2.5
2
1.5
1
0.5
0

FIG. 6

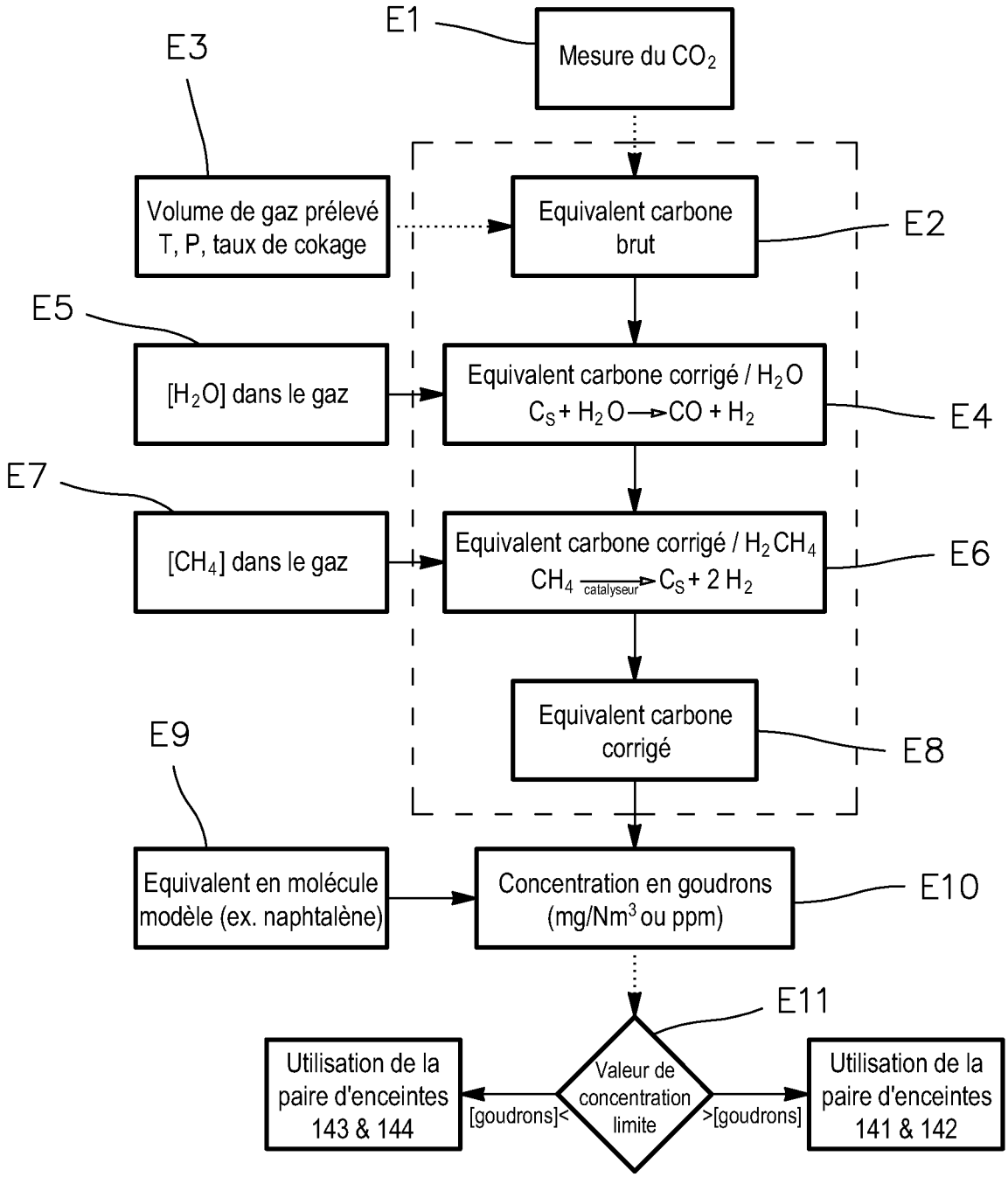

E1
Mesure du CO_2
E3
Volume de gaz prélevé
T, P, taux de cokage
Equivalent carbone
brut
E2
E5
$[H_2O]$ dans le gaz
Equivalent carbone corrigé / H_2O
$C_S + H_2O \rightarrow CO + H_2$
E4
E7
$[CH_4]$ dans le gaz
Equivalent carbone corrigé / H_2CH_4
$CH_4 \xrightarrow{catalyseur} C_S + 2\,H_2$
E6
Equivalent carbone
corrigé
E8
E9
Equivalent en molécule
modèle (ex. naphtalène)
Concentration en goudrons
(mg/Nm^3 ou ppm)
E10
E11
Utilisation de la
paire d'enceintes
143 & 144
[goudrons]<
Valeur de
concentration
limite
>[goudrons]
Utilisation de la
paire d'enceintes
141 & 142

FIG. 7

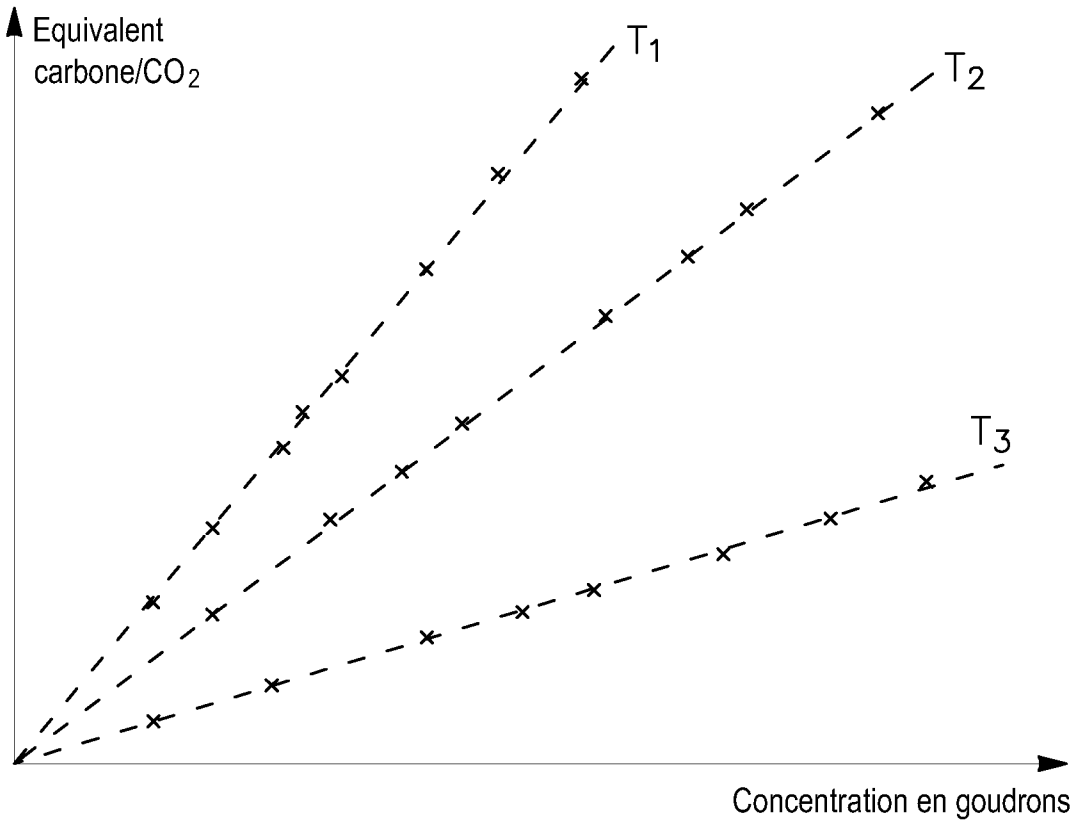
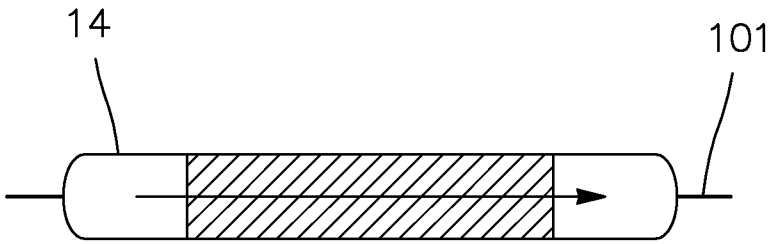


FIG. 8

FIG. 9



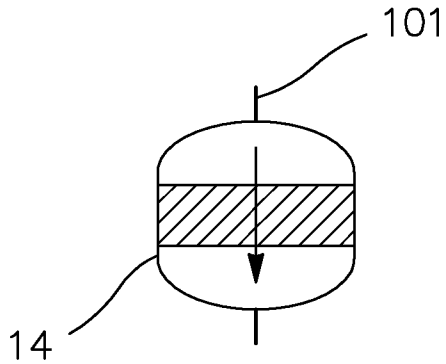


FIG. 10

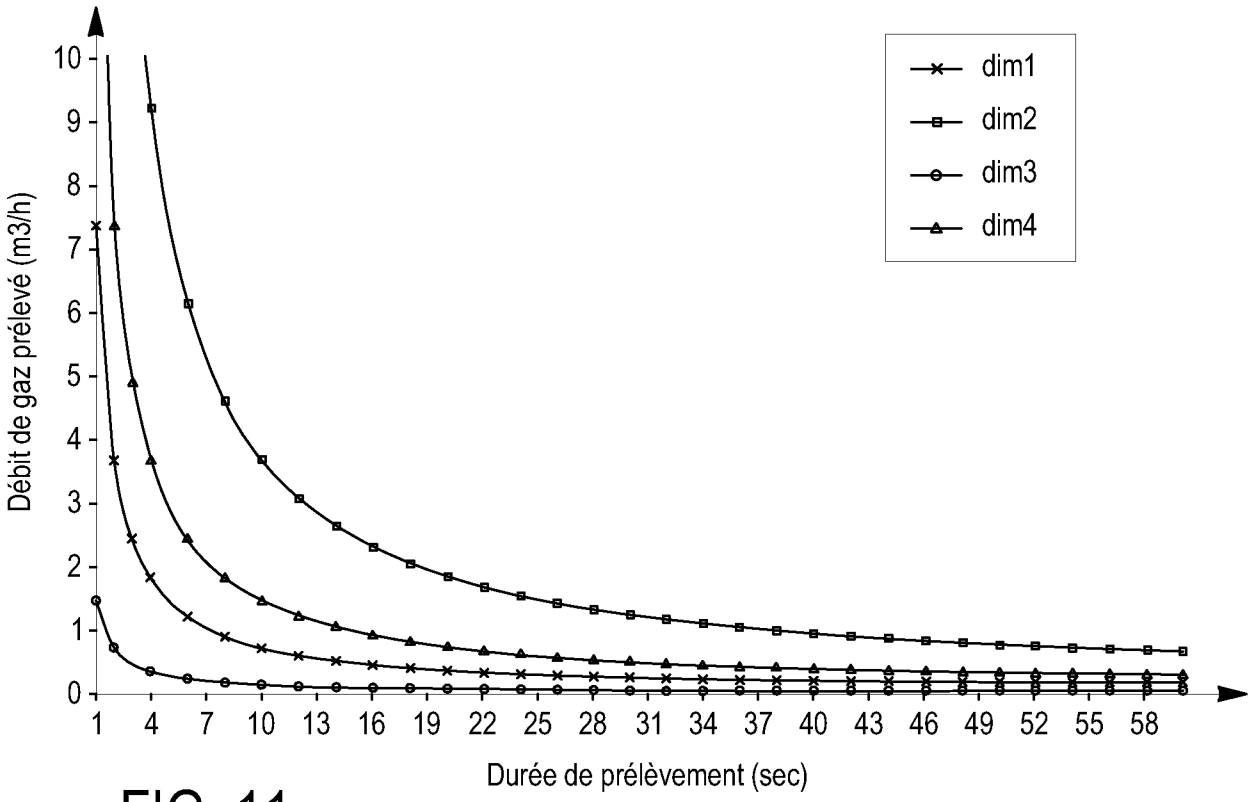

dim1
dim2
dim3
dim4
Débit de gaz prélevé (m3/h)
Durée de prélèvement (sec)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
1
4
7
10
13
16
19
22
25
28
31
34
37
40
43
46
49
52
55
58

FIG. 11

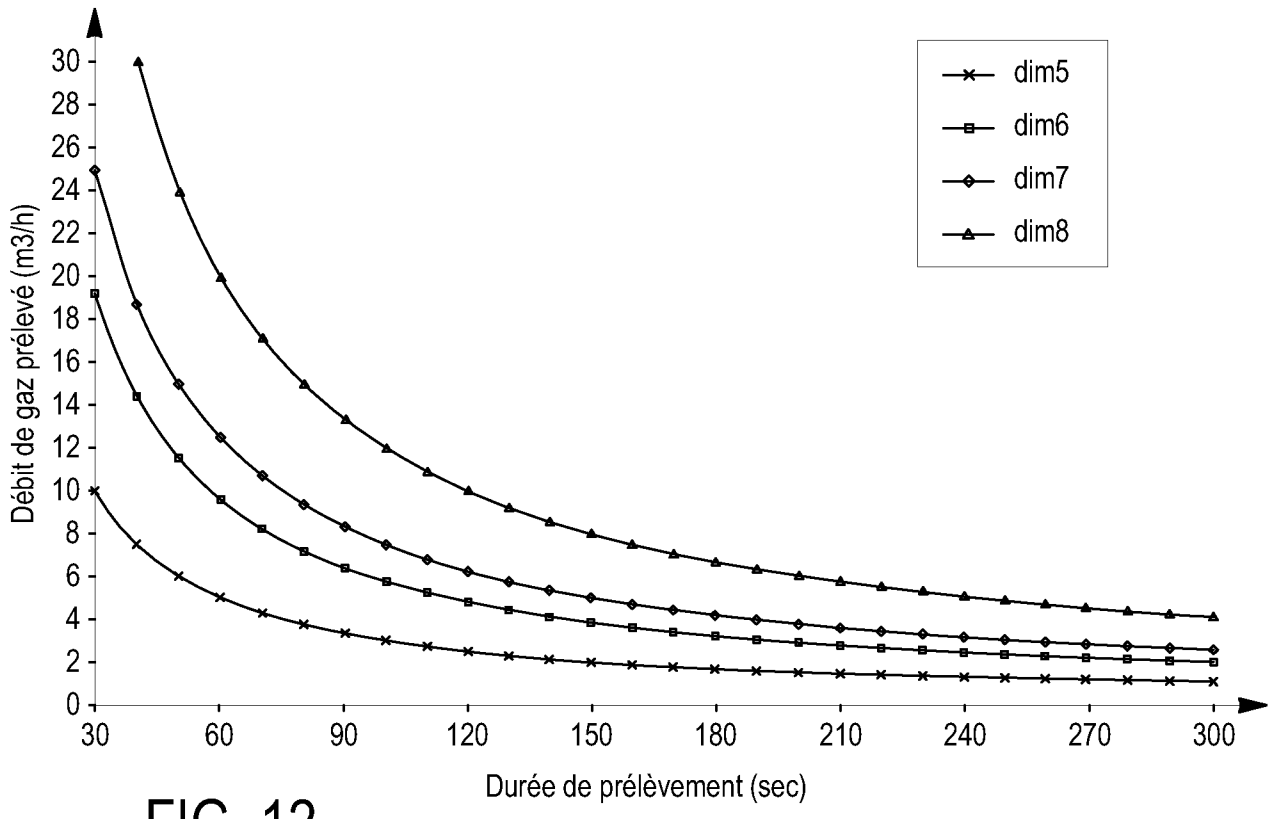

dim5
dim6
dim7
dim8
Débit de gaz prélevé (m3/h)
Durée de prélèvement (sec)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
30
60
90
120
150
180
210
240
270
300

FIG. 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/057477

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. G01N31/10 G01N31/12 G01N33/00 C10J3/84
ADD. G01N1/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BAIN R L ET AL: "Evaluation of catalyst deactivation during catalytic steam reforming of biomass-derived syngas" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 44, no. 21, 12 October 2005 (2005-10-12), pages 7945-7956, XP002523769 ISSN 0888-5885 page 7946, right-hand column, paragraph 2 - page 7949, right-hand column, paragraph 2 figures 1-3	1-5,8-10

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C. [X] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 October 2009	22/10/2009

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Johnson, Keith

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/057477

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CARPENTER D L ET AL: "Quantitative measurement of biomass gasifier tars using a molecular-beam mass spectrometer: Comparison with traditional impinger sampling" ENERGY AND FUELS, vol. 21, no. 5, September 2007 (2007-09), pages 3036-3043, XP002523770 ISSN 0887-0624 abstract; figure 2	1,8
A	XU M ET AL: "Comparison of a solvent-free tar quantification method to the International Energy Agency's tar measurement protocol" ENERGY AND FUELS, vol. 19, no. 6, November 2005 (2005-11), pages 2509-2513, XP002523771 ISSN 0887-0624 cited in the application page 2510, left-hand column, paragraph 2 - page 2511, left-hand column, paragraph 6 figures 1,2	1,8
A,P	WO 2008/080931 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; BROTHIER MERYL [FR]; ESTUBIER PIER) 10 July 2008 (2008-07-10) page 13, line 13 - page 18, line 29 page 21, line 20 - page 39, line 8 figures 1-3	1-5,8-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2009/057477

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2008080931 A	10-07-2008	CA 2672020 A1	10-07-2008
		EP 2106548 A1	07-10-2009
		FR 2910967 A1	04-07-2008

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2009/057477

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
INV. G01N31/10 G01N31/12 G01N33/00 C10J3/84
ADD. G01N1/22

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
G01N

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	BAIN R L ET AL: "Evaluation of catalyst deactivation during catalytic steam reforming of biomass-derived syngas" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, vol. 44, no. 21, 12 octobre 2005 (2005-10-12), pages 7945-7956, XP002523769 ISSN 0888-5885 page 7946, colonne de droite, alinéa 2 - page 7949, colonne de droite, alinéa 2 figures 1-3 ----- -/--	1-5,8-10

[X] Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

[X] Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
8 octobre 2009	22/10/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale	Fonctionnaire autorisé
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Fax: (+31–70) 340–3016	Johnson, Keith

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°
PCT/EP2009/057477

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CARPENTER D L ET AL: "Quantitative measurement of biomass gasifier tars using a molecular-beam mass spectrometer: Comparison with traditional impinger sampling" ENERGY AND FUELS, vol. 21, no. 5, septembre 2007 (2007-09), pages 3036-3043, XP002523770 ISSN 0887-0624 abrégé; figure 2	1,8
A	XU M ET AL: "Comparison of a solvent-free tar quantification method to the International Energy Agency's tar measurement protocol" ENERGY AND FUELS, vol. 19, no. 6, novembre 2005 (2005-11), pages 2509-2513, XP002523771 ISSN 0887-0624 cité dans la demande page 2510, colonne de gauche, alinéa 2 - page 2511, colonne de gauche, alinéa 6 figures 1,2	1,8
A,P	WO 2008/080931 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE [FR]; BROTHIER MERYL [FR]; ESTUBIER PIER) 10 juillet 2008 (2008-07-10) page 13, ligne 13 - page 18, ligne 29 page 21, ligne 20 - page 39, ligne 8 figures 1-3	1-5,8-10

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°
PCT/EP2009/057477

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008080931 A	10-07-2008	CA 2672020 A1	10-07-2008
		EP 2106548 A1	07-10-2009
		FR 2910967 A1	04-07-2008