





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))

L'estimation bornée de la concentration en goudrons dans un gaz est faite à partir du suivi en continu de la perte de charge sur un ensemble de tubes (1, 2,..., N-1, N) contenant une phase stationnaire au pouvoir catalytique spécifique pour le cokage des goudrons. Par comparaison des courbes de suivi de la perte de charge en fonction du temps avec des courbes d'étalonnage préalablement réalisées, il est possible d'estimer précisément la concentration en goudrons du gaz analysé, et ce sur une plage de concentrations très large allant de 0,1 mg/Nm³, voire moins, à 100 g/Nm³, voire plus. Ce dispositif (et procédé) peut être appliqué à l'analyse des gaz à haute température, en particulier issus de la biomasse.

**DISPOSITIF ET PROCEDE POUR L'ESTIMATION PRECISE BORNEE
PSEUDO-CONTINUE ET EN LIGNE DE LA CONCENTRATION TOTALE
EN GOUDRONS DANS UN FLUX GAZEUX POUVANT ETRE A HAUTE
TEMPERATURE**

5

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention se rapporte au domaine des techniques d'analyse et de mesure des polluants dans un flux gazeux. Plus particulièrement, elle concerne un dispositif et procédé pour l'estimation pseudo-continue de la concentration totale en goudrons dans un gaz, par le suivi en continu de la perte de charge sur un ensemble de tubes. Cette estimation est bornée, ce qui signifie qu'elle s'appuie sur des étalonnages qui la limitent par excès et par défaut. Ledit gaz circule en température à l'intérieur de chacun des tubes où les goudrons produisent du coke, ces goudrons pouvant être à l'état de traces ($< 0,1 \text{ mg/Nm}^3$) et à haute température ($T > 800^\circ\text{C}$).

20

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).

25

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. De manière générale, 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 appareillages. 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 simple et robuste permettant une estimation bornée précise de la concentration totale en goudrons présents sur une large plage de concentrations, même (voire surtout) à l'état de traces, dans un flux gazeux éventuellement chaud, qui soit pseudo-continu et en ligne.

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 le
5 suivi 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 (ou l'estimation précisément
10 bornée) de la concentration en goudrons, présents sous forme de traces dans un flux gazeux, fait l'objet de nombreuses difficultés.

Une première difficulté est liée à la signification du terme générique « goudron », qui
15 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
20 « 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 »
25 (« 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
30 "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 estimation de la concentration en 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 estimation précise concernant la totalité des goudrons présents en phase gazeuse.

En effet, pour évaluer la qualité d'un gaz, il est

indispensable que la mesure soit représentative de la concentration totale en goudrons ;

- 5
10
15
20
25
30
- effectuer une estimation pseudo-continue, c'est-à-dire que le dispositif doit être à même de fournir au moins une estimation toutes les minutes, ou du moins il faut que l'occurrence des estimations de la concentration soit compatible avec un suivi pouvant être considéré comme continu par l'utilisateur, y compris aux très faibles concentrations ;
- effectuer une estimation en ligne de la concentration en goudrons d'un flux gazeux éventuellement chaud dont le prélèvement et l'acheminement du gaz à caractériser se réalise dans les conditions de température et de pression les plus proches possibles de celles régnant au point de prélèvement, et ce 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 ($T > 800^{\circ}\text{C}$), 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 et d'échantillonnage, 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 ($MM > 400$ g/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, ou encore 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

5 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.

10 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

15 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

20 produits couramment suivis étant CO, CO₂, O₂, H₂ et H₂O. 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

25 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

30 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

5 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

10 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 ;

15 - 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,

20 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.

25 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

30 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 plage 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/Nm³. Ce protocole se révèle ainsi inadapté à la mesure de trace de goudrons (< 1 mg/Nm³). 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
5 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
10 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
15 limite de détection de l'ordre du mg/Nm³. 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
20 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
25 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
30 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.

L'objectif poursuivi est d'effectuer une estimation précise de la concentration totale en goudrons, même à l'état de traces, en ligne, représentative, quantitative et en continu, 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 en ligne pseudo-continu permettant l'estimation bornée de la concentration totale en goudrons d'un gaz pouvant être à haute température. L'estimation bornée de la concentration en goudrons dans un gaz que permet le présent dispositif est possible sur une très large plage de concentrations et/ou pour des concentrations très faibles en goudrons (de l'ordre de $0,1 \text{ mg/Nm}^3$).

Sous une forme générale, l'invention concerne un dispositif pour estimer une concentration en goudrons dans un gaz, caractérisé en ce qu'il comprend :

- 5 - un sous-ensemble de prélèvement d'un débit partiel de gaz à caractériser ;
- au moins un tube garni à l'intérieur d'un matériau catalytique de cokage des goudrons et traversé par un trajet du débit partiel de gaz ;
- 10 - un moyen de mesure de perte de charge sur le trajet à travers le tube ;
- une unité de traitement de données tirées du moyen de mesure de perte de charge.

Sous un autre aspect, il concerne un
15 procédé pour estimer une concentration en goudrons dans un gaz, caractérisé en ce qu'il consiste à prélever un débit partiel du gaz, à le faire passer à travers au moins un tube où un cokage catalytique est produit, à mesurer en continu une perte de charge du débit partiel
20 du gaz à travers le tube, et à déduire la concentration par une comparaison d'une courbe exprimant la perte de charge en fonction du temps à des courbes analogues obtenues avec des concentrations connues des goudrons.

Les pertes de charge dues au cokage
25 progressif des goudrons gazeux dans un élément tel qu'un tube où elles peuvent être mesurées ne semblent jamais avoir été exploitées pour déduire la concentration en goudrons par une comparaison avec des processus analogues où la concentration en goudrons est
30 connue.

L'invention peut être perfectionnée par diverses caractéristiques qui permettent d'améliorer la mesure en la rendant plus exacte ou en améliorant sa continuité, c'est-à-dire la faculté de suivre
5 constamment l'évolution de la concentration sur un écoulement principal de gaz.

Le sous-ensemble de prélèvement est avantageusement composé, entre autres, d'une conduite de prélèvement qui est pourvue de moyens dédiés d'une
10 part à la filtration d'éventuelles particules présentes dans le flux gazeux à caractériser, et d'autre part au maintien et à la maîtrise de la température du gaz qui s'écoule dans ladite conduite à une température adéquate. La maîtrise de la température du débit
15 partiel de gaz prélevé permet d'une part d'éviter la condensation et les réactions chimiques des goudrons et d'autre part de s'assurer que les gaz chargés en goudrons sont à la température requise pour le cokage.

Le sous-ensemble de cokage se situe
20 avantageusement dans une enceinte thermostatée, laquelle comprend un tube ou un ensemble de tubes. Chaque tube contient un matériau catalytique pour le cokage des goudrons, soit qui le remplit soit qui est imprégné sur la paroi interne dudit tube. Le
25 remplissage ou l'imprégnation du matériau catalytique dans chaque tube doit permettre une certaine vitesse de circulation du gaz au sein du tube. Le gaz prélevé circule au sein de chacun de ces tubes, un à un, pour que se forme le coke par effet catalytique.

30 Le coke formé encrasse l'intérieur du tube et augmente la perte de charge sur ce tube. La perte de

charge sur le tube de cokage peut être déterminée en mesurant la différence de pression entre l'entrée et la sortie du tube.

Des moyens de régénération des tubes
5 assurent le caractère continu des estimations de la concentration en goudrons en permettant la réutilisation d'un tube qui a été encrassé par le coke. Avantageusement, le coke est éliminé par une réaction de combustion à haute température en présence de
10 comburant. Les espèces alors en présence dans le tube, formées par la destruction du coke ou résiduelles, sont évacuées par une opération d'inertage consistant en la circulation d'un gaz inerte chimiquement au sein dudit tube. L'enceinte thermostatée permet d'ajuster la
15 température du tube de cokage, dans lequel circule le gaz à caractériser, indépendamment de la température des autres tubes, qui doivent être régénérés ou qui le sont déjà.

L'unité de traitement des données permet, à
20 partir de l'évolution de la perte de charge mesurée et des courbes d'étalonnage, d'estimer la concentration en goudrons du gaz entre deux valeurs de concentrations. L'estimation de la concentration sera d'autant plus précise que les tubes utilisés seront adaptés à la
25 plage de concentrations visée.

Le dispositif objet de la présente invention met en œuvre un phénomène généralement néfaste pour les procédés qui est le cokage, dû à l'effet catalytique d'un matériau catalytique adapté,
30 pour accomplir une estimation de la concentration en

goudrons, en particulier dans le domaine du suivi en continu de traces de goudrons dans un flux gazeux.

Les éléments des dispositifs autres que le matériau catalytique situé dans les tubes de l'enceinte
5 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 constitue une phase
10 stationnaire au sein des tubes, qui est avantageusement composée 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.

Le débit volumique (ou massique) de
15 l'écoulement du fluide au sein du tube de cokage doit être constant à chaque instant. Ce débit partiel du gaz est avantageusement mesuré et réglé par une vanne d'ouverture progressive de la conduite de prélèvement.
20 La présence d'un homogénéisateur de flux en amont du tube de cokage instaure favorablement un écoulement uniforme du gaz et améliore la validité de la mesure de la perte de charge.

La présence simultanée de goudrons en phase
25 gazeuse et en phase solide, voire de suies, doit être considérée. Le dispositif et le procédé objets de l'invention permettent la détection des goudrons en phase gazeuse, ceux-ci étant les plus difficiles à suivre. Or ce procédé étant basé sur le suivi de la
30 perte de charge, la présence de goudrons en phase solide se révèle être très gênante. Il est donc

nécessaire d'empêcher toute espèce en phase solide de pénétrer dans le dispositif objet de la présente invention, par exemple en plaçant un milieu filtrant adapté à l'entrée de la conduite de prélèvement du gaz.

5 Il est rappelé que la mesure est pseudo-continue, c'est-à-dire effectuée à des intervalles de temps rapprochés de l'ordre de la minute ou au moins considérée comme telle par l'utilisateur, ce que ne permettent pas la plupart des dispositifs et procédés
10 antérieurs.

L'aspect catalytique du cokage est avantageusement exploité dans le cadre de la présente invention, alors que le cokage est surtout assimilé à un reformage néfaste de nature thermique. Le phénomène
15 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 est donc
20 particulièrement adaptée à l'estimation de faibles concentrations en goudrons.

Le matériau catalytique du cokage sera choisi selon sa nature et sa forme de telle manière que l'effet catalytique soit supérieur à l'effet thermique
25 dans la plage de température visée, généralement de 200 à 1100°C. Dans le cadre de la présente invention, le choix du matériau catalytique (nature, composition, mise en forme, géométrie...) est principalement conditionné par les facteurs suivants :

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

- le rapport « 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 ;
- 5 - 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 ;
- 10 - un matériau résistant à l'oxydation, stable en présence de O₂ à haute température ;
- un matériau peu onéreux ;
- un matériau résistant à la désactivation catalytique et dont la réactivation catalytique est possible, et ce préférentiellement par simple
15 augmentation de la température en présence de O₂ ;
- un matériau dont les réactivations catalytiques successives restent efficaces sur un nombre de réactivations donné.

20 L'un des avantages du présent dispositif est qu'il est modifiable, de par la possibilité de mettre en œuvre des tubes de géométries (longueur, diamètre, forme...) très différentes, et peut donc être adapté à toute plage de concentrations en goudrons, et
25 ce afin de conserver le caractère continu du présent procédé.

BREVE DESCRIPTION DES DESSINS

Les figures sont fournies à titre
30 illustratif et nullement limitatif :

- la figure 1 représente de manière schématique un dispositif et un procédé selon l'invention dont l'objectif est l'estimation bornée de la concentration totale en goudrons dans un gaz pouvant être à haute température, en ligne, pseudo-continue, sur une très large plage de concentrations ;
- la figure 2 représente une courbe de suivi du cokage par micro-pesée du toluène (molécule modèle des goudrons) sur de l'alumine activée en isotherme pour un gaz N₂ ;
- la figure 3 représente une courbe de suivi du cokage par micro-pesée du méthane (10% dans Ar) sur de l'alumine activée sur une rampe de température de 5°C/min ;
- la figure 4 représente une courbe de suivi du cokage par micro-pesée du méthane (10% dans Ar) sur de l'alumine activée en isotherme ;
- la figure 5 illustre de manière schématique et non limitative l'influence dans le temps du cokage des goudrons présents dans le gaz à caractériser sur la perte de charge mesurée sur un tube, ce qui permet de borner la concentration en goudrons, et la figure 5 illustre aussi l'influence du diamètre des tubes sur la perte de charge ;
- la figure 6 illustre de manière schématique et non limitative les effets sur la courbe de suivi de la perte de charge en fonction du temps, des éventuelles corrections calculées par l'unité de traitement des données 9, à partir des informations de l'utilisateur ;

- les figures 7-A et B illustrent deux réalisations de tubes d'essai ;
- les figures 8-A, B, 9, 10, 11-A, B, C, D, E, F, 12-A, B, C et 13-A, B, C sont divers diagrammes donnant des courbes de perte de charge en fonction du temps pour des concentrations diverses de goudrons ;
- et la figure 14 est une vue d'un dispositif de renouvellement des tubes d'essai.

EXPOSE DETAILLE DE L'INVENTION

La figure 1 représente de façon schématique un dispositif, objet de la présente invention, permettant d'estimer la concentration en goudrons dans un flux gazeux, et réalisé afin qu'il respecte les critères suivants :

- estimation de la concentration totale des goudrons dans un flux gazeux éventuellement à haute température ;
- estimation de la concentration en goudrons pouvant être très précise ;
- estimation représentative d'une concentration en goudrons à l'état de traces ($<0,1 \text{ mg/Nm}^3$) ;
- estimation de la concentration en goudrons en ligne et pseudo-continue, de l'ordre de la minute ou considérée comme telle par l'utilisateur.

D'un point de vue fonctionnel, le dispositif objet de l'invention destiné à l'estimation

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,
- 5 - un sous-ensemble de cokage des goudrons par effet catalytique et thermique,
- un sous-ensemble de mesure de la perte de charge sur le tube de cokage,
- un sous-ensemble de régénération des tubes,
- 10 - un sous-ensemble de traitement des données.

De manière simplifiée, le procédé pour l'estimation de la concentration en goudrons que le dispositif tend à encadrer se déroule selon une succession de cycles qui se répètent afin d'assurer la continuité de l'estimation des goudrons. Chacun de ces cycles, relatif à chacun des tubes de l'enceinte, peut être brièvement décrit selon les étapes chronologiques suivantes :

- 20 - prélèvement d'un débit partiel de gaz à caractériser ;
- circulation dudit gaz au sein du tube de cokage (opération de cokage) et, en parallèle, suivi de la perte de charge sur ce même tube ;
- 25 - régénération du tube par combustion du coke formé en son sein sur le matériau catalytique (opération de destruction du coke) et inertage (opération d'inertage) ;
- traitement des données.

30 Pendant que le tube est régénéré pour un usage ultérieur, un autre tube, de géométrie différente

(ou pas), est utilisé en tant que tube de cokage, et ce de manière à ce que l'estimation de la concentration en goudrons puisse être considérée comme continue dans le temps.

5 Le choix de l'autre tube de géométrie différente (ou pas), utilisé en tant que tube de cokage, peut être assuré par l'unité de traitement des données en fonction des comparaisons, avec les courbes d'étalonnage, des courbes de suivi de la perte de
10 charge relatives à cet autre tube. Si cet autre tube a préalablement été identifié comme non adapté aux conditions opératoires (concentration en goudrons, débit du gaz...), il ne sera plus sélectionné comme tube de cokage.

15

Conduite principale

Le flux Φ_p de mélange gazeux à analyser s'écoule à l'intérieur d'une conduite principale 100 en acier inoxydable, par exemple en AISI 310 ou en AISI
20 316. 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
25 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 sur les surfaces internes des canalisations. Ladite conduite principale 100 comprend les moyens de
30 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, CO₂, CH₄, H₂ et H₂O, du mélange gazeux dans la conduite principale 100 varient selon l'application envisagée et sont généralement connues via 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, les espèces majoritairement présentes sont CO et H₂, ces deux composés constituent la matrice gazeuse. Dans une moindre mesure, on trouve des gaz tels que CO₂, CH₄, H₂O 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.

Sous-ensemble de prélèvement

Comme illustré sur la figure 1, une partie du flux principal Φ_p est prélevée en un flux Φ_{d1} dans une conduite de prélèvement 101 sur ou autour de laquelle les autres éléments de dispositif sont installés pour agir sur le débit partiel de gaz prélevé ou y faire des mesures. Afin de limiter la perturbation du flux principal Φ_p et aussi dans un souci d'économie du gaz à caractériser, le flux prélevé Φ_{d1} ne devra pas excéder 10% du flux principal Φ_p , préférentiellement 1%.

Le sous-ensemble de prélèvement comprend un élément 1, par exemple un fritté pouvant être métallique, permettant de retenir les goudrons en phase solide, les suies et autres impuretés. 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
5 judicieusement choisi afin de limiter l'effet catalytique conduisant à la formation de coke et donc à la destruction des goudrons dont il s'agit d'estimer la concentration. Il peut s'agir, de manière non limitative, d'un matériau formé à base de carbure de
10 silicium SiC, ou bien d'un matériau en quartz, en céramique ou encore en fibre de verre.

Le sous-ensemble de prélèvement du gaz permet la maîtrise et le maintien de la température du gaz qui s'écoule dans la conduite de prélèvement. Le
15 maintien de la température du gaz à prélever à une température adéquate permet d'éviter l'existence de zones froides le long de la conduite de prélèvement qui favorisent la condensation des goudrons, cette dernière étant préjudiciable pour l'estimation des goudrons. Il
20 s'agit d'obtenir une estimation qui soit la plus représentative possible de la concentration en goudrons dans le gaz de la conduite 100. Le maintien de la température du gaz à prélever à une température adéquate permet aussi d'optimiser l'effet catalytique
25 du matériau catalytique vis-à-vis des goudrons, en aval de la conduite de prélèvement, en évitant les variations fortes de la température. Si variation de la température il y a, d'une part le pouvoir catalytique du matériau catalytique pour le cokage n'est pas
30 optimal dès l'entrée du gaz dans le tube de cokage, et d'autre part le méthane aura tendance à former du coke

(voir figures 3 & 4), ce qui perturbera la mesure puisque le méthane n'est pas considéré comme un goudron dans le cadre de la présente invention.

A la figure 3, la courbe 31 désigne l'évolution de la température en fonction du temps, la courbe 32 l'estimation du dépôt de coke et la hauteur 33 le dépôt résiduel dû au pic de température. A la figure 4, les courbes 41 et 42 désignent encore la température en fonction du temps et l'évolution du dépôt de coke, mais on voit que celle-ci est réversible à un palier isotherme de durée suffisante, c'est-à-dire que le coke formé à l'échauffement disparaît ensuite complètement, sans que la température soit modifiée.

Le maintien et la maîtrise de la température de la conduite de prélèvement peut se faire au moyen d'un dispositif de chauffage électrique 4, si la température T_p de la conduite principale 100 est trop faible par rapport à la température T_{cok} requise pour le cokage des goudrons, ou bien au moyen d'un échangeur thermique 3 alimenté par un flux Φ_{d2} de fluide de refroidissement, si T_p est très supérieure à T_{cok} .

Le sous-ensemble de prélèvement comprend un moyen 5, par exemple un détendeur (ou un compresseur), de diminuer (ou d'augmenter) la pression P_p du gaz prélevé afin de l'ajuster à la pression P_{cok} adéquate pour le cokage des goudrons. La pression P_{cok} est fonction du matériau catalytique présent dans N tubes d'une enceinte 7, et permet d'optimiser son pouvoir catalytique vis-à-vis du cokage des goudrons.

Le sous-ensemble de prélèvement du gaz comprend des moyens de contrôler la température et la

pression du gaz au niveau d'un clapet anti-retour 6, avant qu'il ne quitte le sous-ensemble de prélèvement et n'entre dans l'enceinte 7.

Le dispositif comprend également un moyen, par exemple un débitmètre volumique 12, de mesurer en continu le débit du flux Φ_{d1} de gaz prélevé, et de s'assurer qu'il reste constant. Une pompe 11 permet d'assurer la continuité et la régularité du flux Φ_{d1} prélevé. Un moyen, par exemple un condenseur 10, permet de refroidir les gaz pour qu'ils traversent la pompe 11 et le débitmètre 12 en toute sécurité, avant de s'échapper ou d'être réinjectés dans la conduite principale 100. De plus, le condenseur 10 permet de condenser les goudrons résiduels qui n'ont pas donné de coke, afin qu'ils n'encrassent pas les conduits, la pompe 11 et le débitmètre 12.

Une vanne v1 permet d'alimenter ou pas en gaz à caractériser le circuit du dispositif objet de la présente invention. Une vanne v2 permet si besoin d'autoriser ou pas la circulation du flux Φ_{d2} de fluide de refroidissement au sein de l'échangeur thermique 3.

Sous-ensemble de cokage

Le sous-ensemble de cokage comprend un tube 15 dit « tube de cokage » contenu dans l'enceinte 7. A titre indicatif, l'enceinte 7 contient également d'autres tubes 15 qui prendront un à un le rôle de « tube de cokage ». Ces autres tubes appartiennent au sous-ensemble de régénération des tubes. Tous les tubes 15 contiennent un matériau catalytique (ou phase stationnaire catalytique) pour le cokage des goudrons,

dont la porosité permet la circulation du gaz à caractériser au sein desdits tubes.

L'enceinte 7 comprenant l'ensemble des tubes est prévue pour permettre l'installation de tubes de différentes géométries sur un système, par exemple un carrousel, permettant de remplacer rapidement un tube de cokage en fin d'usage par un nouveau tube de cokage. Avantageusement, les tubes sont de géométries différentes, par exemple de diamètres différents, et/ou contiennent une phase stationnaire catalytique différente, par exemple de nature ou de porosité différente, de manière à obtenir des réponses en suivi de la perte de charge (due au cokage des goudrons sur la phase stationnaire catalytique) différentes (voir figures 5-A et B). La diversité des tubes, et donc la diversité desdites réponses en suivi de la perte de charge, permet alors d'encadrer des concentrations en goudrons sur une très large plage de valeurs, sous réserve d'utiliser comme tube de cokage les tubes qui ont une réponse adaptée à la concentration en goudrons à estimer (dans des conditions opératoires données).

La figure 5-A illustre la méthode employée : la courbe mesurée d'évolution de la perte de charge avec le temps (courbe « mesure ») vient parmi des courbes de forme similaire établies pour des concentrations étalonnées en goudrons (courbes ([Tar]₁ à [Tar]₄)). On en déduit que la concentration de goudrons dans l'échantillon de la mesure est intermédiaire aux concentrations des courbes d'étalonnage (ici [Tar]₂ et [Tar]₃) entre lesquelles elle se situe. La figure 5-B illustre que les courbes

d'évolution de perte de charge avec le temps dépendent aussi, entre autres, du diamètre du tube, les courbes Tube 1 à Tube 4 ayant été obtenues, toutes choses égales par ailleurs, avec des tubes aux diamètres de plus en plus grands.

L'enceinte 7 comprend le moyen de contrôler et d'ajuster la température du tube de cokage à une température adéquate T_{cok} différente de la température à laquelle sont conditionnés tous les autres tubes.

Le tube 15 de cokage, indexé 1 sur la figure 1, et tous les autres tubes, indexés 2 à N, comprennent en leur sein une phase stationnaire solide constituée de matériau catalytique, dont le pouvoir catalytique est spécifique au phénomène de cokage des goudrons. La phase stationnaire peut soit être imprégnée (16) sur la paroi interne du tube 15, préférentiellement dans le cas de faibles diamètres (figure 7-A), soit être répartie (17) sur toute la section interne du tube 15 (Figure 7-B). La phase stationnaire à l'intérieur des tubes fait donc office de lit catalytique pour le cokage des goudrons présents dans le gaz à caractériser.

Les constituants de la phase stationnaire peuvent être de manière non limitative des billes, de la poudre, des plaques...

Comme il a précédemment été énoncé, le choix du matériau catalytique (nature, composition, mise en forme, géométrie...) est un paramètre important de la présente invention et est principalement conditionné par les facteurs suivants :

- les propriétés et effets catalytiques du matériau spécifiques au phénomène de cokage des goudrons ;
- le rapport « 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 résistant à l'oxydation, stable en présence de O₂ à haute 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 O₂ ;
- un matériau dont les réactivations catalytiques successives restent efficaces sur un nombre de réactivations donné.

Etant donné le caractère continu de l'estimation de la concentration en goudrons effectuée par le dispositif, il est important que le pouvoir catalytique du matériau catalytique présent dans les tubes se conserve le plus longtemps possible et/ou sur un nombre donné d'utilisations du tube en tant que tube de cokage, préférentiellement sans être réactivé.

D'autre part, il est démontré qu'un traitement thermique en présence de O₂ 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 dans le tube de cokage est une opération de régénération dudit tube, qui consiste en la combustion du coke formé par élévation de la température en présence de O₂. Il est à noter que ledit tube n'est alors plus le tube de cokage. Cependant, à terme, tout matériau catalytique doit subir un traitement physique, chimique, mécanique ou une combinaison de tels traitements, pour que son effet catalytique puisse être réactivé, ou encore être remplacé. Le choix du matériau catalytique passe donc aussi par un compromis entre sa capacité à être régénéré et à être remplacé (son prix).

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

- oxydes (Al₂O₃, MgO, Y₂O₃, La₂O₃...) ;
- minéraux (zéolithes, silice, dolomite, olivine, montmorillonite...) ;
- métaux (Fe, Ni, Cu...) ;
- aciers ou alliages ;
- alcalins (Li, Na, K...) ;
- matériaux carbonés (charbon actif, noir de carbone...) ;
- 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/Al₂O₃, 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 modélisation
5 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
10 pression et une température importantes du milieu réactionnel.

Puisque l'estimation de la concentration en goudrons est réalisée grâce à un étalonnage préalable, elle sera d'autant plus fiable et précise que l'effet
15 technique sur lequel repose la mesure de perte de charge, soit le cokage, est notable. Ainsi, il est rappelé que, de manière générale, l'efficacité du cokage dépend principalement :

- de la température T_{cok} et de la pression P_{cok}
20 auxquelles s'effectue le cokage des goudrons sur le matériau catalytique ;
- des propriétés (nature, forme, porosité, surface spécifique...) du matériau catalytique ;
- de la configuration de la phase stationnaire à
25 l'intérieur du tube (remplissage, imprégnation, porosité...) ;
- de la concentration en goudrons dans le milieu gazeux ;
- des espèces en présence dans le gaz à
30 caractériser, en particulier le CO_2 et la vapeur d'eau ;

- de l'écoulement gazeux (vitesse superficielle, débit, temps de séjour, régime...) au travers de la phase stationnaire catalytique.

La formation de coke sur le matériau catalytique constituant la phase stationnaire catalytique au sein d'un tube est donc favorisée notamment lorsque :

- 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 quantité de CO₂ et de vapeur d'eau dans le gaz 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 est faible ;
- le temps de séjour du gaz à caractériser au sein du lit catalytique est important.

Enfin, dans le cadre de la présente invention, il est avantageux que les taux de cokage des divers types de goudrons sur le matériau catalytique soient, dans des conditions opératoires optimisées, du même ordre de grandeur. Ainsi, le cokage (et donc la perte de charge) est relatif à l'ensemble des goudrons en présence dans le gaz à caractériser.

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 :



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 gaz 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.

Le gaz prélevé circule au travers du tube de cokage afin de former le coke sur le matériau catalytique qui va encrasser l'intérieur du tube, et de ce fait augmenter la perte de charge sur ce tube de cokage. En effet, en mécanique des fluides, une équation d'Ergun permet d'exprimer la perte de charge par unité de longueur du tube selon la relation suivante :

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \cdot \frac{\mu \cdot v}{d^2} \cdot \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} + 1,75 \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{d} \cdot \frac{1-\epsilon}{\epsilon^3}$$

avec ΔP : perte de charge sur le tube,

L : longueur du tube,

μ : viscosité dynamique du fluide,

v : vitesse superficielle moyenne d'écoulement du fluide,

d : diamètre interne du tube,

ε : porosité de la phase stationnaire catalytique,

ρ : masse volumique du fluide.

A titre indicatif, la porosité ε tend vers 0 lorsque la phase stationnaire catalytique occupe la totalité du volume interne du tube (taux d'occupation tend vers 1), la porosité ε tend vers 1 lorsque la phase stationnaire catalytique occupe peu ou pas de volume au sein du tube (taux d'occupation tend vers 0).

La perte de charge sur un tube de cokage dans lequel circule le gaz à caractériser et dans lequel les goudrons donnent du coke dépend donc des paramètres de l'équation d'Ergun. Pour des conditions opératoires données, le principal paramètre qui évolue lors du cokage est la porosité ε de la phase stationnaire catalytique qui diminue au fur et à mesure que le coke s'y dépose et l'encrasse, et gêne ainsi la circulation du gaz à caractériser au sein du tube. D'autre part, pour un débit constant du flux de gaz à caractériser, l'encrassement dû au coke fera augmenter la vitesse superficielle moyenne d'écoulement v au travers du tube.

La perte de charge augmente donc avec le dépôt de coke à l'intérieur du tube de cokage. La vitesse de déposition du coke dépend de la concentration en goudrons du gaz qui circule au travers de la phase stationnaire catalytique. Il est donc possible de corrélérer le suivi de la perte de charge sur un tube avec la concentration en goudrons du gaz qui traverse ledit tube.

Chaque tube du dispositif objet de la présente invention est principalement caractérisé par :

- sa longueur,
- son diamètre interne,
- 5 - sa forme,
- la nature de sa phase stationnaire catalytique,
- la configuration de sa phase stationnaire catalytique,
- la porosité de sa phase stationnaire catalytique.

10 La pression dans le tube de cokage est maintenue à une valeur optimale P_{cok} pour le cokage des goudrons par le détendeur 5. La température au sein du tube de cokage est également ajustée, par l'enceinte 7 thermostatée, en fonction du matériau catalytique et
15 des caractéristiques du gaz à caractériser.

L'ajout d'un moyen d'homogénéiser le flux de gaz à caractériser, par exemple un diaphragme, juste en amont du tube de cokage permettrait d'ajuster
20 précisément le débit de gaz qui s'écoule dans le tube de cokage.

Sous-ensemble de mesure de la perte de charge

Le sous-ensemble de mesure de la perte de charge sur le tube de cokage est constitué d'un moyen
25 de suivre en continu la perte de charge 8 que l'encrassement dans le tube, dû au dépôt progressif de coke, fait croître.

Cette mesure continue est classique et peut être réalisée par exemple, selon la précision

recherchée, par un capteur différentiel de pression ou un simple tube de Pitot.

Sous-ensemble de régénération

5 Le sous-ensemble de régénération des tubes encrassés par le coke, car ayant été utilisés en tant que tube de cokage, comprend tous les tubes (2...N) autres que le tube de cokage (1), ainsi qu'un réservoir 13 de gaz inerte chimiquement, par exemple N₂ ou Ar, et
10 un réservoir 14 de comburant, par exemple un gaz enrichi en O₂.

 L'enceinte 7 thermostatée permet de maintenir le tube de cokage à une certaine température T_{cok}, en même temps qu'elle maintient les autres tubes à
15 une température différente de T_{cok} adaptée à l'opération de régénération des tubes (ou opération de destruction du coke par combustion).

 Le comburant du réservoir 14 permet de réaliser l'opération de destruction du coke par
20 combustion, et ce à température maîtrisée. L'opération de destruction du coke permet d'éliminer l'encrassement dû au coke dans un tube afin de pouvoir utiliser une nouvelle fois ce même tube comme tube de cokage. La température à laquelle est réalisée l'opération de
25 destruction du coke doit permettre, en présence de comburant, une combustion rapide et totale du coke présent dans les tubes ayant été utilisés en tant que tube de cokage.

 Le gaz inerte du réservoir 13 permet de
30 réaliser l'opération d'inertage (ou purge) qui consiste à faire circuler un certain volume de gaz inerte

(préférentiellement au moins une dizaine de renouvellements) au sein des tubes dont le coke a été détruit par combustion. L'opération d'inertage permet d'éliminer toute espèce gazeuse (voire solide) en
5 présence dans les tubes.

Des vannes v3, v4 et v5 permettent ou non la circulation, respectivement, du comburant et du gaz inerte vers les tubes puis des tubes vers l'extérieur de telle manière à faire l'opération de destruction du coke et l'opération d'inertage. Ces deux opérations
10 réalisées successivement sur un même tube constituent l'opération de régénération dudit tube.

Lorsque l'opération de cokage a fini d'être réalisée sur le tube de cokage, indexé 1 sur la figure
15 1, ce même tube encrassé est remplacé par un nouveau tube de cokage qui a préalablement été régénéré. Le nouveau tube de cokage subit alors l'opération de cokage.

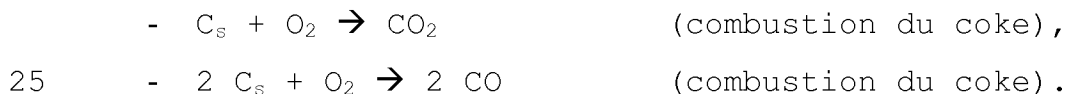
Dans le cas où le nombre total de tubes est supérieur à 3 (car les tubes subissent trois opérations majeures de cokage, de destruction du coke et d'inertage), le tube encrassé qui a été remplacé se place alors en file d'attente pour l'opération de destruction du coke. Sinon, il est placé de manière à
20 pouvoir subir l'opération de destruction du coke. Par exemple, et de manière non limitative, un système de carrousel peut permettre le changement rapide des dispositions des tubes dans le dispositif objet de la présente invention.

30 Ce système est schématisé à la figure 14. Les tubes sont disposés parallèlement sur un carrousel

20 à intervalles angulaires égaux. Un moteur 21 tourne la structure du carrousel 20 sous la commande de l'unité de traitement de données 9. Un des tubes (tube de cokage) est toujours parcouru par le gaz à caractériser (en aval du clapet anti-retour 6), un deuxième est soumis à la combustion du coke (en aval du réservoir 14 d'O₂), un troisième est soumis à l'inertage (en aval du réservoir 14) et les trois derniers sont au repos. Les rotations du carrousel 20 permutent les rôles des tubes.

Une fois disposé à l'emplacement adéquat, indexé N sur la figure 1, le tube encrassé peut alors subir l'opération de destruction du coke. La vanne v3 s'ouvre tandis que la vanne v5 est fermée afin d'établir une certaine pression partielle en O₂, préférentiellement supérieure à 1 bar, à l'intérieur dudit tube.

La température est alors ajustée, préférentiellement à une valeur supérieure à 500°C, de manière à ce que la combustion du coke soit rapide et totale. La destruction du coke s'effectue principalement selon les réactions de combustion suivante :



Une fois l'opération de destruction du coke achevée, la vanne v5 s'ouvre pour laisser s'échapper le gaz sous pression et le tube se place ensuite de manière à subir l'opération d'inertage.

Une fois que le tube est disposé à l'emplacement adéquat, indexé N-1 sur la figure 1, la

vanne v4 s'ouvre pour permettre la circulation du gaz inerte au sein dudit tube. Lorsque l'opération d'inertage est terminée, la vanne v4 se ferme, et le tube se place en file d'attente ou directement pour une
5 nouvelle opération de cokage.

Etant donné la simultanéité des opérations de destruction du coke et d'inertage, les gaz comburant et inerte sont préférentiellement mélangés avant d'être évacués pour des raisons de sécurité.
10

Sous-ensemble de traitement des données

Une unité de traitement des données 9 collecte les informations mesurées par le moyen de suivre en continu la perte de charge 8 sur chaque tube
15 15 utilisé en tant que tube de cokage.

Chaque courbe représentant la perte de charge en fonction du temps, relative à chaque tube utilisé comme tube de cokage, est comparée à un ensemble de courbes d'étalonnage réalisées sur le même
20 tube à différentes concentrations en goudrons (voir § Etalonnage). Ainsi, chaque tube fournit une estimation de la concentration en goudrons du gaz à caractériser.

La précision dépend du nombre de courbes d'étalonnage réalisées pour un tube à différentes
25 concentrations et/ou de la plage de concentration sur laquelle l'étalonnage dudit tube a été réalisé. Plus le nombre de courbes d'étalonnage est élevé, et ce sur une plage de concentration la plus étroite possible, plus l'estimation de la concentration en goudrons sera
30 précise. On comparera la figure 8-A, dotée de peu de courbes donnant la perte de charge en fonction du temps

et qui donne donc seulement des estimations trop imprécises de la concentration, à la figure 8-B qui contient plus de courbes et donnera donc des estimations admissibles.

5 Plus le nombre de tubes pertinemment utilisés comme tubes de cokage est élevé, plus l'estimation de la concentration en goudrons sera fiable.

10 Dans le cadre d'une utilisation particulière du dispositif objet de la présente invention, si les gaz étalons utilisés ne contiennent pas de gaz perturbateurs (par exemple de CH_4 , de CO_2 et/ou de vapeur d'eau) contrairement au gaz à caractériser, il serait possible d'entrer certaines
15 informations concernant les espèces potentiellement perturbatrices vis-à-vis du cokage présentes dans le gaz à caractériser. Ainsi, par élimination de l'influence du CH_4 , du CO_2 et de la vapeur d'eau sur la quantité de coke formé, l'unité de traitement des
20 données 9 serait en mesure de fournir les courbes corrigées de suivi de la perte de charge sur le tube de cokage, de manière à ce que ces courbes soient comparables avec les courbes d'étalonnage.

Avantageusement, l'unité de traitement des
25 données 9 peut permettre, en fonction des pertes de charge mesurées sur chaque tube comparées aux courbes d'étalonnage, le choix préférentiellement automatisé des tubes les mieux adaptés aux conditions opératoires et à la concentration en goudrons du gaz analysé.

30 Si pour un tube donné, la courbe de suivi de la perte de charge se situe hors de la plage de

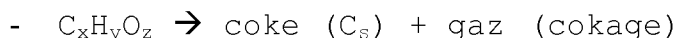
concentrations ($[\text{Tar}]_1$ - $[\text{Tar}]_4$) pour laquelle le tube a été étalonné, par exemple en position notée « mesure 1 » ou « mesure 2 » (figure 9), l'unité de traitement des données 9 sera préférentiellement en mesure de ne plus utiliser ce tube comme tube de cokage puisqu'il ne permet pas d'encadrer la concentration en goudrons du gaz à caractériser. On recourra alors à des tubes de dimensions différentes ou dont le lit catalytique est différent.

10

Etalonnage

Le procédé objet de la présente invention nécessite un étalonnage préalable qui nécessite des gaz étalons dont la concentration en goudrons est connue.

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



Il est rappelé que, dans le cadre de la présente invention, le méthane CH_4 n'est pas considéré comme un goudron. Dans le cas où les gaz étalons ne contiennent pas de CH_4 contrairement aux gaz pouvant être classiquement à caractériser, la réaction suivante qui aurait lieu pendant l'opération de cokage serait perturbatrice pour le procédé de l'invention mis en œuvre :

25



Les courbes de suivi de la perte de charge sur chacun des tubes ne seraient donc plus comparables aux courbes d'étalonnage (obtenues en l'absence de méthane) si la contribution au cokage du méthane était

30

non négligeable. A titre indicatif, les figures 2, 3 et 4 doivent être considérées. La figure 4 montre que le matériau catalytique « alumine activée $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ » n'entraîne pas la formation significative de coke à partir de méthane si la température est correctement fixée et soumet donc le gaz à un palier isotherme, ce qui est le cas de la température à laquelle est effectuée le cokage, tandis que son pouvoir catalytique vis-à-vis du cokage des goudrons (molécule modèle = toluène) est potentiellement significatif, et ce dans des conditions opératoires adéquates, comme le montre la figure 2, où la courbe 51 désigne l'évolution de la température, la courbe 52 l'évolution du dépôt de coke, et la hauteur 53 le cokage obtenu à partir d'une origine. On ne tient pas compte ici d'une décroissance initiale de la courbe 52, qui doit correspondre à un phénomène transitoire initial à l'utilisation de l'appareillage.

Dans le cas où les gaz étalons ne contiennent pas de CO_2 et/ou de vapeur d'eau contrairement au gaz à caractériser, il est 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 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$, s'effectue usuellement selon l'une ou l'autre des réactions non équilibrées suivantes :

- $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (CO_2 -reforming),
- $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ (steam-reforming).

Le reformage des goudrons gazéifie une partie d'entre eux et minimise donc la quantité de coke formé. Ainsi, dans le cas où les gaz étalons ne contiennent pas de CO₂ et/ou de vapeur d'eau
5 contrairement au gaz à caractériser, les évolutions des pertes de charges des tubes ne seraient plus comparables. L'estimation de la concentration en goudrons serait alors perturbée.

Le reformage par le CO₂ ou la vapeur d'eau
10 est donc bien un phénomène qui concurrence la formation de coke, ce qui rend le choix du matériau catalytique d'autant plus important pour la fiabilité de la mesure.

De même, dans le cas où les gaz étalons ne contiennent pas de CO₂ et/ou de vapeur d'eau
15 contrairement au gaz à caractériser, il est également avantageux que le matériau catalytique n'ait pas de pouvoir catalytique vis-à-vis de la gazéification du coke, encore pour des raisons de validité des étalons. A titre indicatif, la gazéification du coke C_s peut
20 s'effectuer de manière non limitative selon les réactions suivantes :

- C_s + CO₂ → 2 CO (CO₂-gazéification) ;
- C_s + H₂O → CO + H₂ (vapo-gazéification).

L'étalonnage est effectué à partir de la
25 circulation de différents gaz étalons de concentrations en goudrons ([tar]_i<[tar]_{i+1}) connues, au sein de chacun des tubes du dispositif. A titre illustratif et non limitatif, l'étalonnage sur une certaine plage de concentrations en goudrons, comprise entre les valeurs
30 [tar]₁ et [tar]₄, pour l'un des tubes du dispositif permet d'obtenir le type de courbes de la figure 10.

La courbe en tirets (notée « mesure ») de suivi de la perte de charge sur ce même tube par circulation en son sein du gaz à caractériser, et ce dans les mêmes conditions opératoires que pour les
5 étalons, permet alors d'encadrer la concentration du gaz à caractériser entre les valeurs $[\text{tar}]_1$ et $[\text{tar}]_2$.

Cette estimation, relative à un tube, sera corrélée aux estimations des autres tubes du dispositif pour la confirmer, la préciser ou encore l'infirmier.

10 L'étalonnage d'un tube est global, c'est-à-dire qu'il est relatif à l'ensemble des goudrons en présence dans le gaz à caractériser. En effet, même si les goudrons peuvent être composés d'une grande diversité de molécules, dans des conditions opératoires
15 optimisées, leur comportement vis-à-vis du cokage (ou taux de cokage) est du même ordre de grandeur. Il peut donc ne pas être nécessaire de procéder à un étalonnage pour chaque nature de goudrons. Dans le cas où certains types de goudrons auraient des comportement vis-à-vis
20 du cokage suffisamment différents les uns des autres, il pourrait être préférable de réaliser un étalonnage pour chacun desdits types de goudrons afin d'accéder à une estimation de la concentration en goudrons plus précise car plus spécifique.

25

Exemple de réalisation

La présente invention est illustrée de manière non limitative par un exemple d'utilisation dans les conditions décrites ci-dessous :

30 - Température de la conduite principale 100 : 700 K,

- Pression de la conduite principale 100 : 10 bars,
- Débit du gaz dans la conduite 100 : 70 Nm³/h,
- Durée maximale de cokage : 1 minute,
- Température de cokage : 1000 K,
- 5 - Pression de cokage : 3 bars,
- Nombre de tubes : 6,
- Diamètres des tubes : 0,25 - 0,5 - 1 - 2 - 5 - 10 mm,
- Longueur des tubes : 50 cm,
- 10 - Phase stationnaire catalytique : Alumine activée γ -Al₂O₃,
- Porosité de la phase stationnaire : 50%,
- Configuration de la phase stationnaire : remplissage homogène.
- 15 Le seul paramètre variable d'un tube à l'autre est le diamètre interne.

La vanne v1 s'ouvre et la pompe 11 est actionnée. Le flux gazeux à caractériser entre dans la conduite de prélèvement. Les espèces en phase solide sont retenues sur le milieu filtrant 1. L'échangeur thermique 3 est à l'arrêt puisqu'il s'agit de chauffer le gaz prélevé de 700 K à 1000 K. C'est donc la résistance électrique 4 qui préchauffe le gaz à la température adéquate pour le cokage. Le détendeur 5 permet de diminuer et d'ajuster la pression du flux gazeux à 3 bars, pression optimale pour le cokage des goudrons. Le flux de gaz passe ensuite le clapet anti-retour 6 avant de traverser le premier tube utilisé comme tube de cokage.

30 Les goudrons présents dans le gaz prélevé donnent du coke sur la phase stationnaire catalytique

du tube en l'encrassant, ce qui fait obstacle à la circulation du gaz au sein du tube et augmente ainsi la perte de charge.

Le gaz est ensuite refroidi et les goudrons
5 qui n'ont pas donné de coke sur la phase stationnaire catalytique se condensent. Le flux de gaz exempt de goudrons est mesuré par le débitmètre 12, puis évacué ou réintroduit dans la conduite principale 100.

Une fois l'opération de cokage terminée, le
10 tube est régénéré en subissant les opérations de destruction du coke et d'inertage, en vue d'une réutilisation en tant que tube de cokage.

L'unité de traitement des données 9 calcule alors la moyenne des courbes « perte de charge en
15 fonction du temps », chacune étant relative à chacun des six tubes. La moyenne des courbes « perte de charge en fonction du temps » d'un tube est d'autant plus représentative que ledit tube a été utilisé comme tube de cokage de nombreuses fois.

Un étalonnage des six tubes de diamètres
20 différents peut préalablement être réalisé à partir de gaz étalons de concentrations différentes, allant de 0,1 mg/Nm³ à 500 g/Nm³. L'étalonnage d'un tube est valable uniquement si les mesures effectuées sur le gaz
25 à caractériser avec ce même tube ont toujours les mêmes conditions opératoires (débit, température, pression...) que lors de l'étalonnage.

Le débit de gaz prélevé est ajusté de manière à ce que la durée totale de l'opération de
30 cokage n'excède pas une minute. De manière générale, le débit de gaz prélevé est ajusté, de manière à ce que le

caractère continu du procédé objet de la présente invention soit respecté, en fonction de la géométrie du tube (longueur, diamètre, forme...) et de sa phase stationnaire catalytique (nature, porosité...).

5 On obtient les courbes d'étalonnage, comparées avec la moyenne des courbes « perte de charge en fonction du temps » (en pointillés) obtenues, des figures 11-A, B, C, D, E, F, pour des tubes dont le diamètre (ϕ) est 0,25 mm, 0,5 mm, 1 mm, 2 mm, 5 mm et
10 10 mm respectivement.

 Plus le nombre d'opérations de cokage effectuées sur le même tube est élevé, plus la moyenne des courbes obtenue rend l'estimation de la concentration fiable. Cette première série de mesures
15 permet de constater que la concentration en goudrons du gaz à caractériser est comprise entre 10 et 100 mg/Nm³. Cette première estimation est d'autant moins précise qu'aucune indication n'est donnée sur le gaz à caractériser, que la concentration recherchée est
20 totalement inconnue et donc que la plage de concentration visée est très large.

 Il est alors possible d'effectuer un nouvel étalonnage sur la plage de concentrations allant de 10 à 100 mg/Nm³.

25 Dans le cas de cette illustration non limitative de la mise en œuvre du dispositif objet de la présente invention, les tubes de 2, 5 et 10 mm de diamètre sont retirés dudit dispositif car les débits de gaz prélevé requis permettant à ces tubes d'estimer
30 une concentration en goudrons inférieures à 100 mg/Nm³, pour une durée de l'opération de cokage inférieure à la

minute, seraient supérieurs à 10% du débit de la conduite principale de gaz à caractériser. Le prélèvement du gaz à caractériser pourrait alors induire des perturbations de l'écoulement de la phase gazeuse dans la conduite principale.

Pour chacun des trois tubes de 0,25, 0,5 et 1 mm de diamètre, le débit de gaz prélevé (pouvant être différent pour chacun des tubes) est ajusté de manière qu'ils puissent estimer des concentrations allant respectivement de 10 à 50 mg/Nm³, de 30 à 70 mg/Nm³ et de 60 à 100 mg/Nm³. Après avoir réalisé plusieurs opérations de cokage sur les tubes, et ce dans les mêmes conditions que l'étalonnage de chaque tube, la moyenne des courbes « perte de charge en fonction du temps » (en pointillés) est calculée par l'unité de traitement des données et comparée aux courbes d'étalonnage des figures 12-A, B et C, pour des tubes de 0,25, 0,5 et 1 mm de diamètre respectivement.

Cette deuxième série de mesures permet d'estimer la concentration en goudrons du gaz à caractériser comme étant comprise entre 30 et 40 mg/Nm³. Il est alors possible à ce stade de conserver cette configuration du dispositif pour déterminer en continu une estimation de la concentration en goudrons dans le gaz, et ainsi vérifier la constance et/ou observer les éventuelles variations de cette concentration en goudrons.

Dans ce cas, les 2 tubes (de 0,25 & 0,5 mm) subissent successivement les opérations de cokage et de régénération, aussi longtemps que l'utilisateur désire suivre la concentration en goudrons dans le flux gazeux

à caractériser. En comparant les courbes de suivi de la perte de charge (mesurées) des 2 tubes à leurs courbes d'étalonnage (en mémoire), l'unité de traitement des données 9 fournit des estimations (éventuellement à
5 corriger en fonction de la présence de H₂O et/ou de CO₂) encadrées de la concentration en goudrons, et ce à intervalles de temps rapprochés.

Cependant, si besoin est, il est aussi possible d'effectuer un nouvel étalonnage sur une plage
10 de concentrations comprenant les concentrations allant de 30 à 40 mg/Nm³ afin d'estimer encore plus précisément la concentration en goudrons dans le gaz. De même que précédemment, pour chacun des trois tubes de 0,25, 0,5 et 1 mm de diamètre (les débit de
15 prélèvement du gaz relatifs à chacun des tubes étant réajustés), la moyenne des courbes « perte de charge en fonction du temps » (en pointillés) est calculée par l'unité de traitement des données et comparée aux nouvelles courbes d'étalonnage des figures 13-A, B et C
20 similaires aux figures 12-A, B et C.

La concentration en goudrons du gaz peut alors raisonnablement être estimée comme étant égale à 38 ± 1 mg/Nm³. L'incertitude relative de la mesure est donc évaluée à 3%. Il sera nécessaire de réaliser un
25 nouvel étalonnage à partir de concentrations étalons encore plus rapprochées les unes des autres pour accéder à une estimation de la concentration encore plus précise (incertitude relative plus faible), en fonction du besoin de l'utilisateur.

30 Il est à noter que, plus les plages de concentrations des étalons sont réduites, plus les

mesures des débits de gaz prélevés et de perte de charge sur le tube de cokage doivent être précises. Afin de diminuer l'exigence en précision de ces mesures, il est possible d'augmenter la durée de l'opération de cokage, ce qui diminue aussi le caractère continu du suivi de la concentration en goudrons, par une estimation bornée à intervalles de temps réguliers de plus en plus grands.

Si dans certaines conditions données, il n'est pas possible de déterminer une estimation de la concentration en goudrons du gaz car elle est trop importante ou au contraire trop faible, les principales variables du dispositif objet de la présente invention qui permettent d'ajuster la précision de la mesure sont :

- la géométrie des tubes (longueur, diamètre, forme...),
- la phase stationnaire catalytique des tubes,
- le débit de gaz prélevé,
- la durée de l'opération de cokage.

La figure 6 résume le procédé et précisément le fonctionnement de l'unité de traitement de données 9. On a mesuré « n » courbes d'évolution de perte de charge en fonction du temps pour un même tube et un même gaz (étape E1). Plus « n » est faible, plus les estimations faites ci-après pour le procédé seront valides pour des temps proches et exprimeront les fluctuations de la concentration.

Une moyenne des « n » courbes est faite (étape E2). On tient compte des teneurs en vapeur d'eau

et en gaz carbonique mesurées dans le gaz (étape E3) pour faire une correction de la courbe moyenne d'après les réactions de combinaison du carbone des goudrons avec ces corps ($C_s + H_2O \rightarrow CO + H_2$ et $C_s + CO_2 \rightarrow 2CO$: étape E4).

5 La teneur en méthane dans le gaz est aussi mesurée (étape E5) et une correction similaire de la courbe moyenne a lieu pour tenir compte de la décomposition de celui-ci ($CH_4 \rightarrow C_s + 2H_2$: étape E6). La courbe moyenne corrigée peut alors être corrélée aux courbes

10 d'étalonnage (étape E7).

REVENDICATIONS

1. Dispositif pour estimer une concentration en goudrons dans un gaz, caractérisé en ce qu'il comprend :

- un sous-ensemble de prélèvement d'un débit partiel de gaz à caractériser ;

- au moins un tube (15) garni à l'intérieur d'un matériau catalytique (16, 17) de cokage des goudrons et traversé par un trajet du débit partiel de gaz ;

- un moyen de mesure de perte de charge (8) sur le trajet à travers le tube ;

- une unité de traitement de données (9) tirées du moyen de mesure de perte de charge.

2. Dispositif selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend un moyen de régénération (14) des tubes par combustion de coke déposé sur le matériau catalytique.

3. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend un moyen d'inertage (13) de contenu gazeux des tubes.

4. Dispositif selon la revendication 2, caractérisé en ce qu'il comprend une pluralité des tubes et un support commun (20) des tubes, mobile de façon à placer alternativement chacun des tubes devant le moyen de régénération et sur le trajet du débit partiel de gaz.

5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend une pluralité de tubes différant les uns des autres
5 quant à des dimensions des tubes ou une disposition du matériau catalytique.

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le sous-
10 ensemble de prélèvement comprend une conduite, des moyens de maintien du débit partiel de gaz à une température uniforme, une vanne à ouverture réglable (v1) et un débitmètre (12).

15 7. Procédé pour estimer une concentration en goudrons dans un gaz, caractérisé en ce qu'il consiste à prélever un débit partiel du gaz, à le faire passer à travers au moins un tube (15) où un cokage catalytique est produit, à mesurer en continu une perte
20 de charge du débit partiel du gaz à travers le tube, et à déduire la concentration par une comparaison d'une courbe exprimant la perte de charge en fonction du temps à des courbes analogues obtenues avec des concentrations connues des goudrons.

25

8. Procédé selon la revendication 7, comprenant des ajustements de débit et de température du débit partiel du gaz.

9. Procédé selon la revendication 7 ou 8, caractérisé en ce qu'il comprend une régénération périodique du tube.

5 10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'il comprend une pluralité des tubes, et un roulement des tubes entre des phases alternées de cokage et de régénération.

10 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une mesure de teneur en vapeur d'eau du débit de gaz partiel, et une correction de la courbe de perte de charge d'après ladite teneur.

15 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 7 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une mesure de teneur en méthane du débit de gaz partiel, et une correction de la courbe de perte de
20 charge d'après ladite teneur.

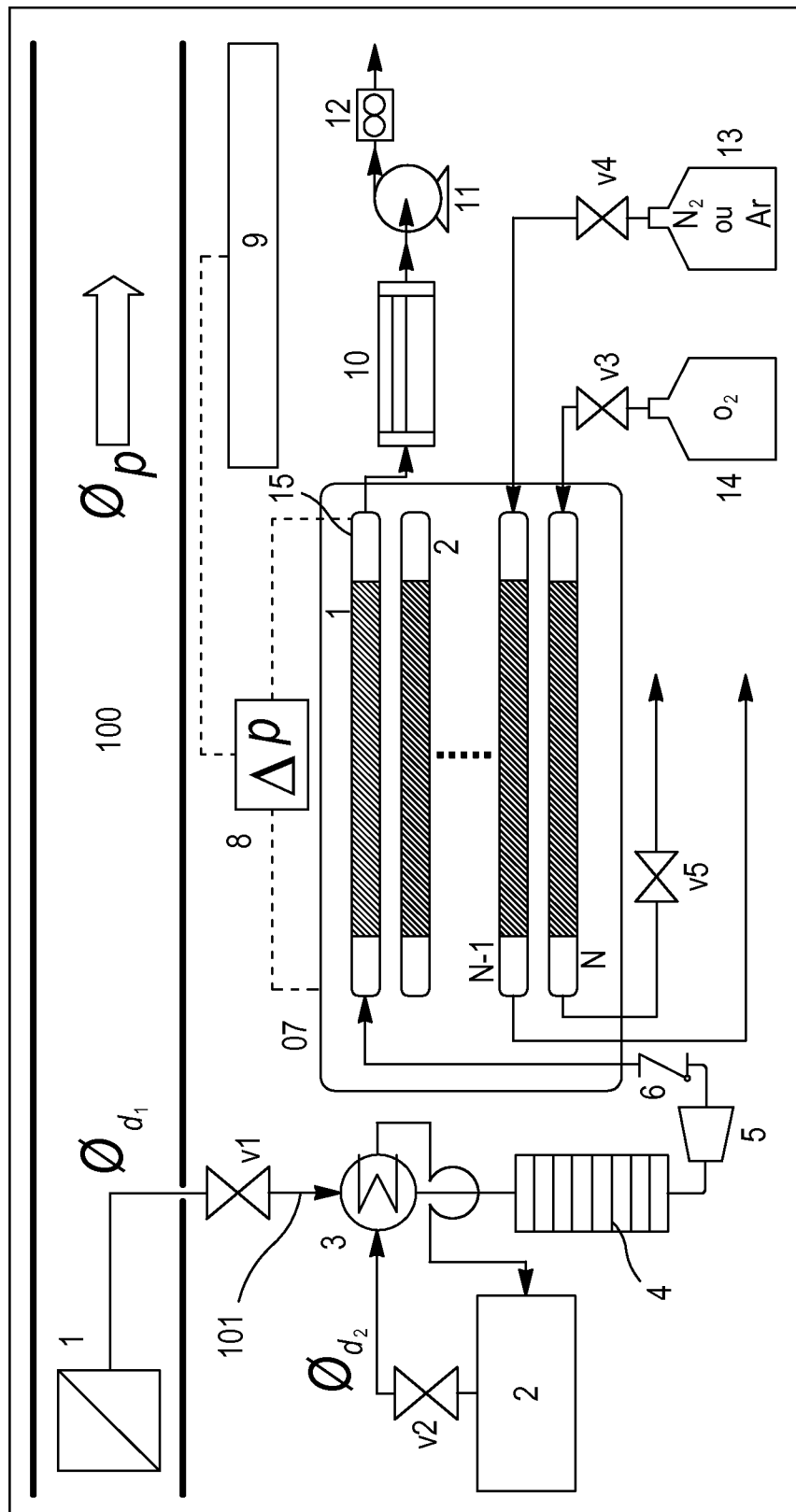


FIG. 1

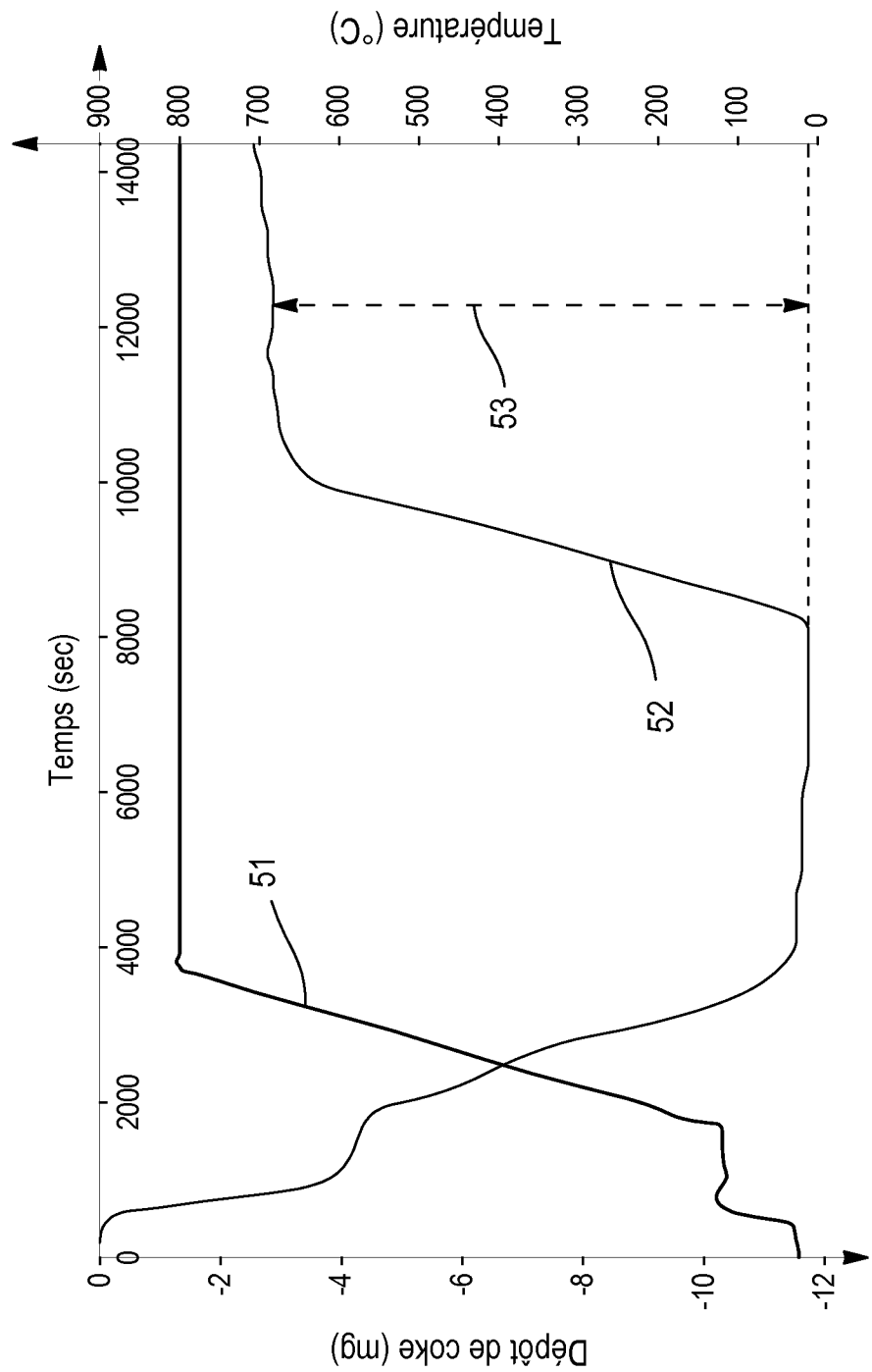


FIG. 2

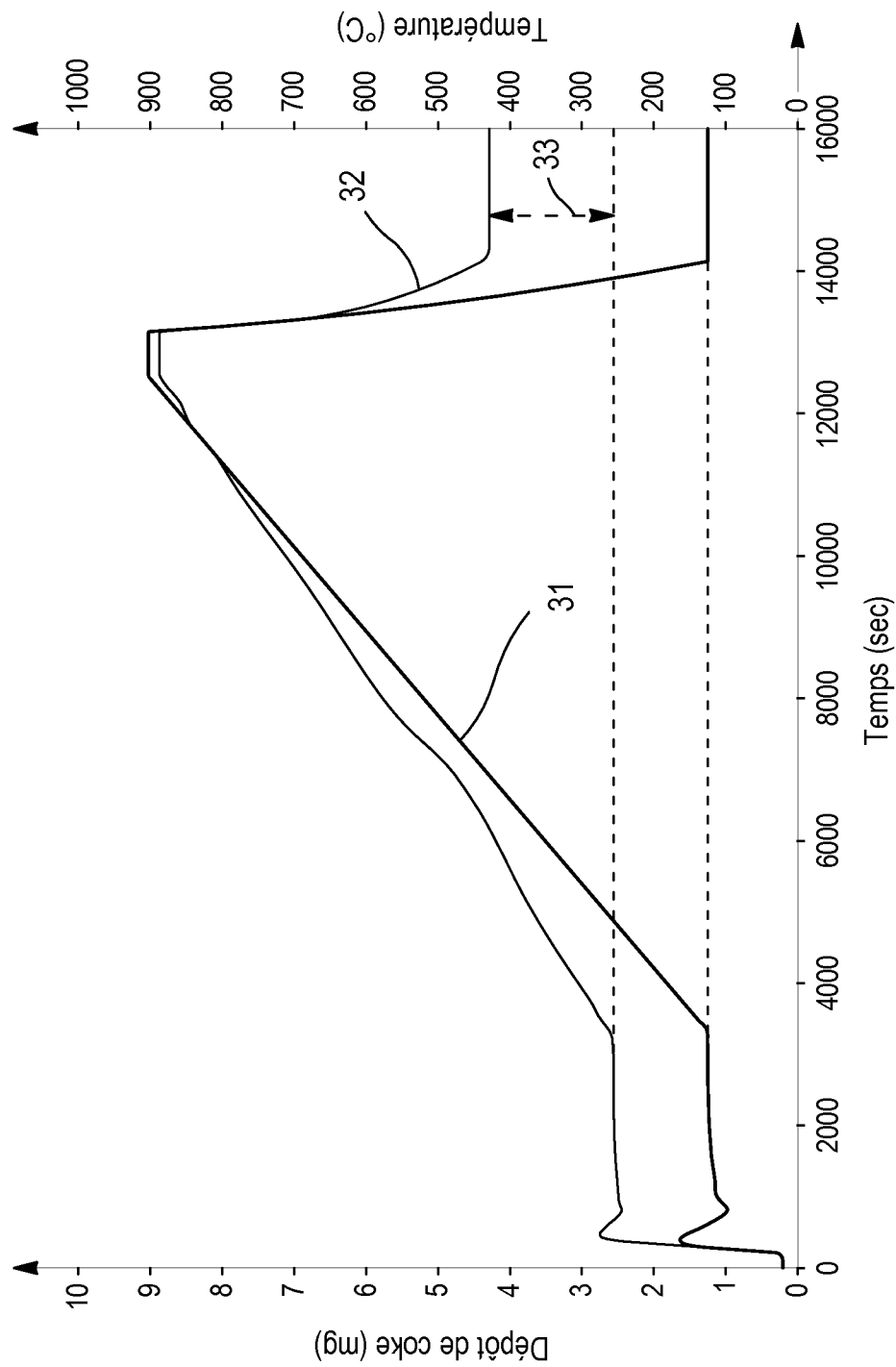


FIG. 3

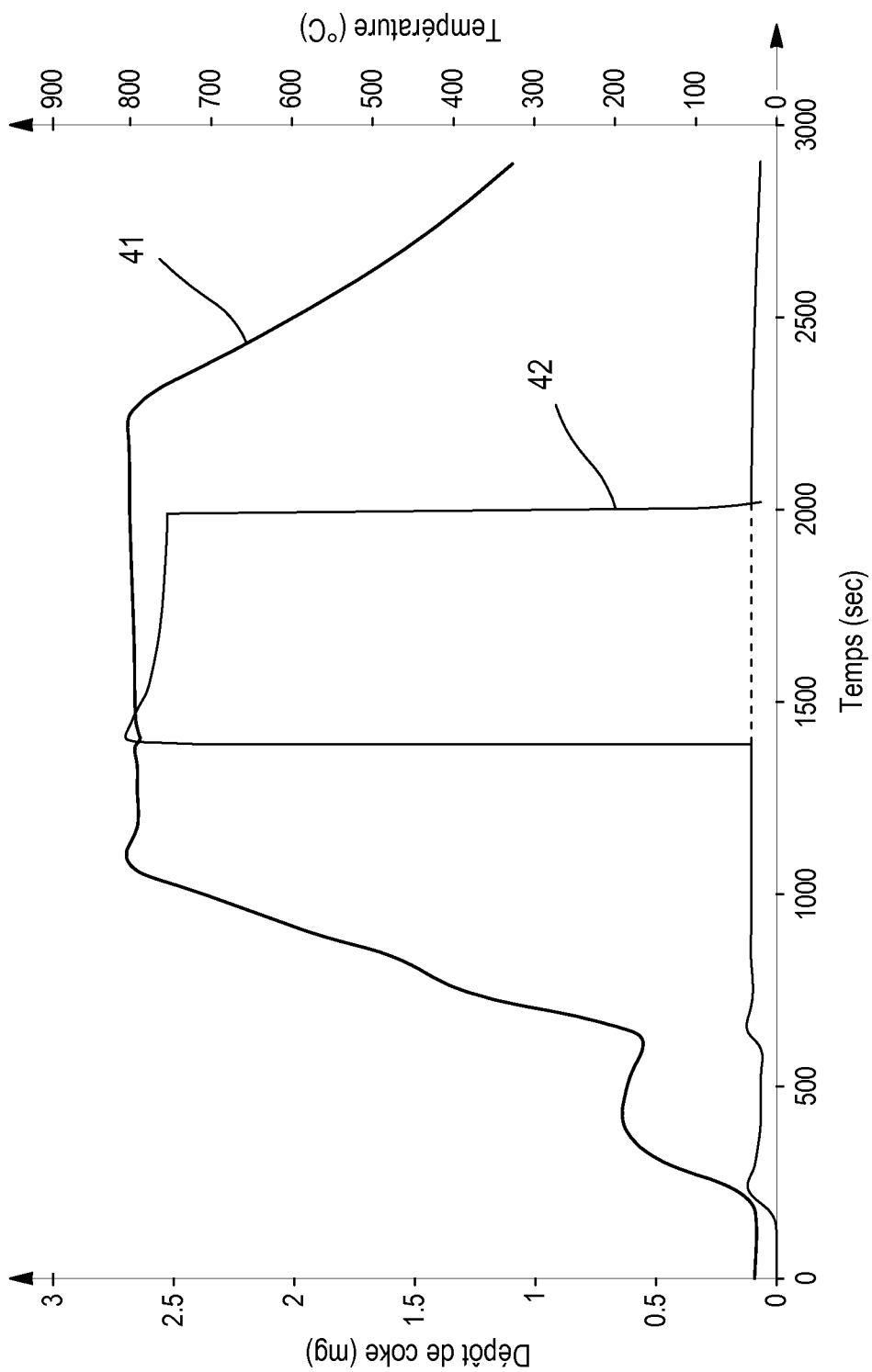


FIG. 4

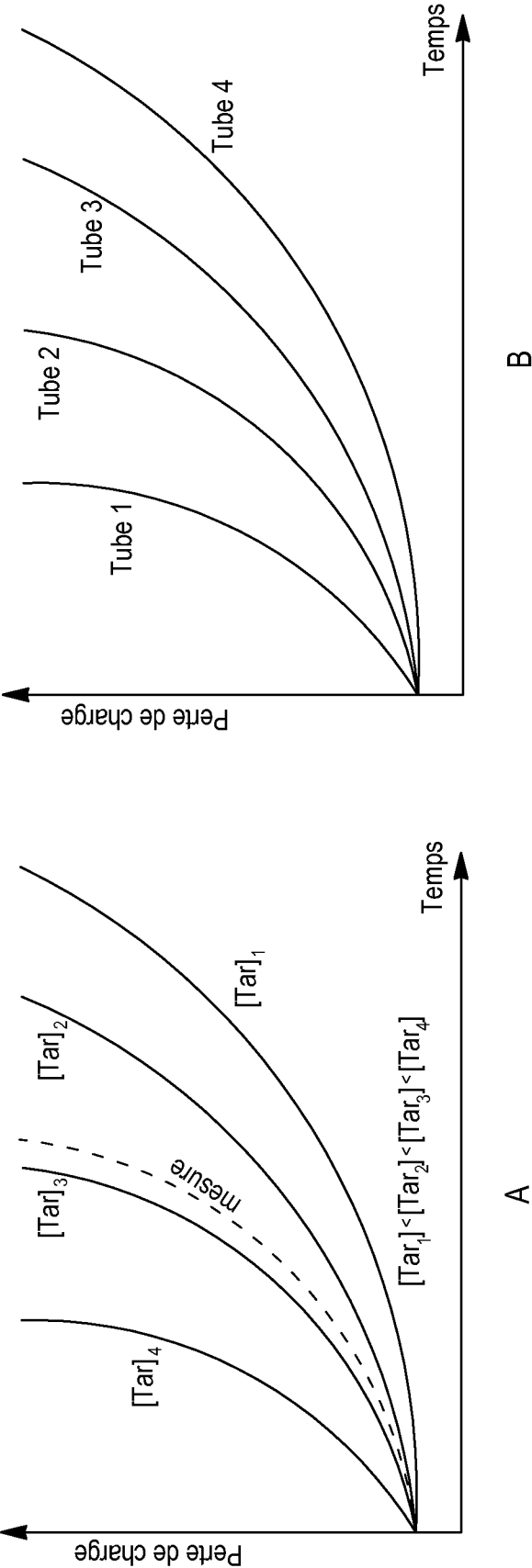


FIG. 5

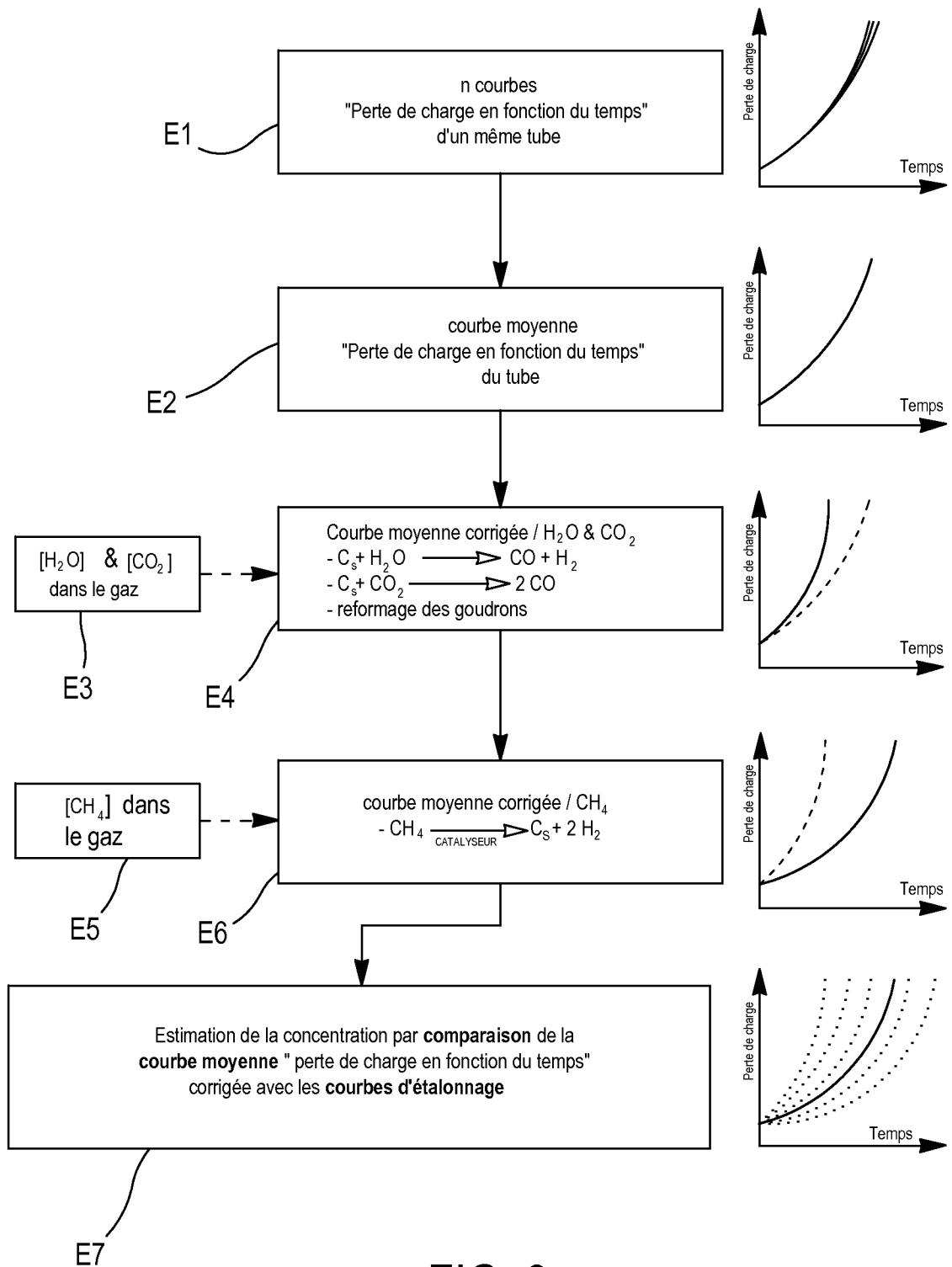


FIG. 6

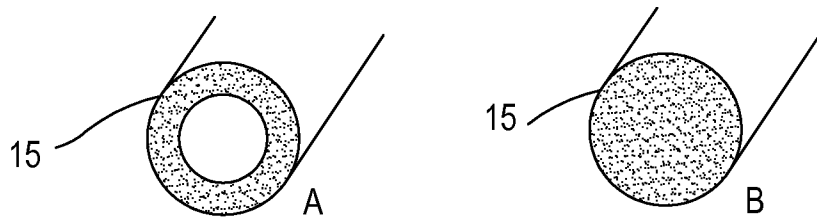


FIG. 7

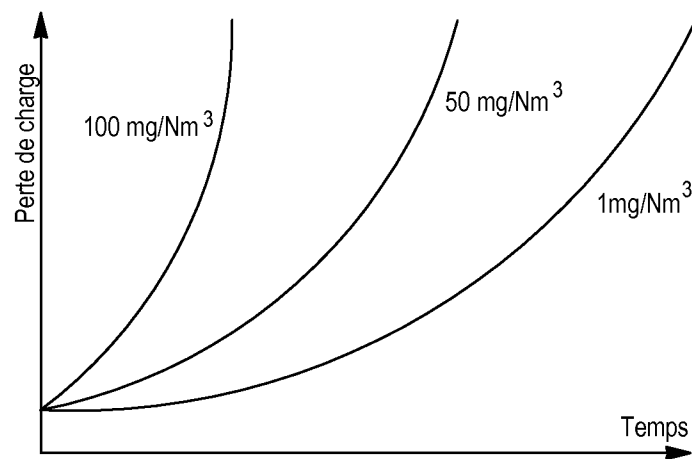


FIG. 8A

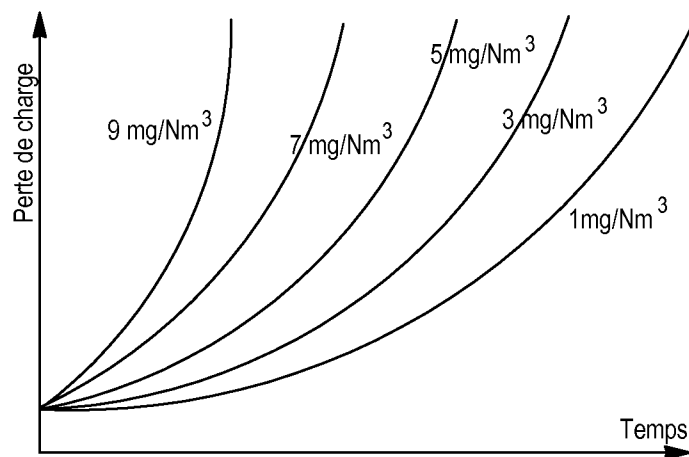


FIG. 8B

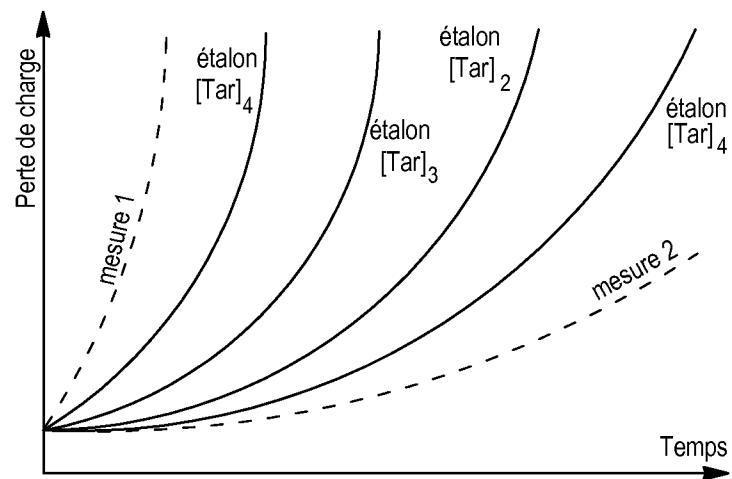


FIG. 9

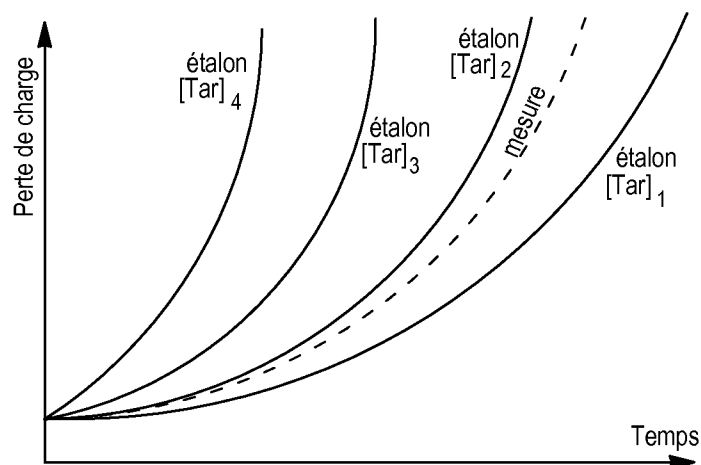
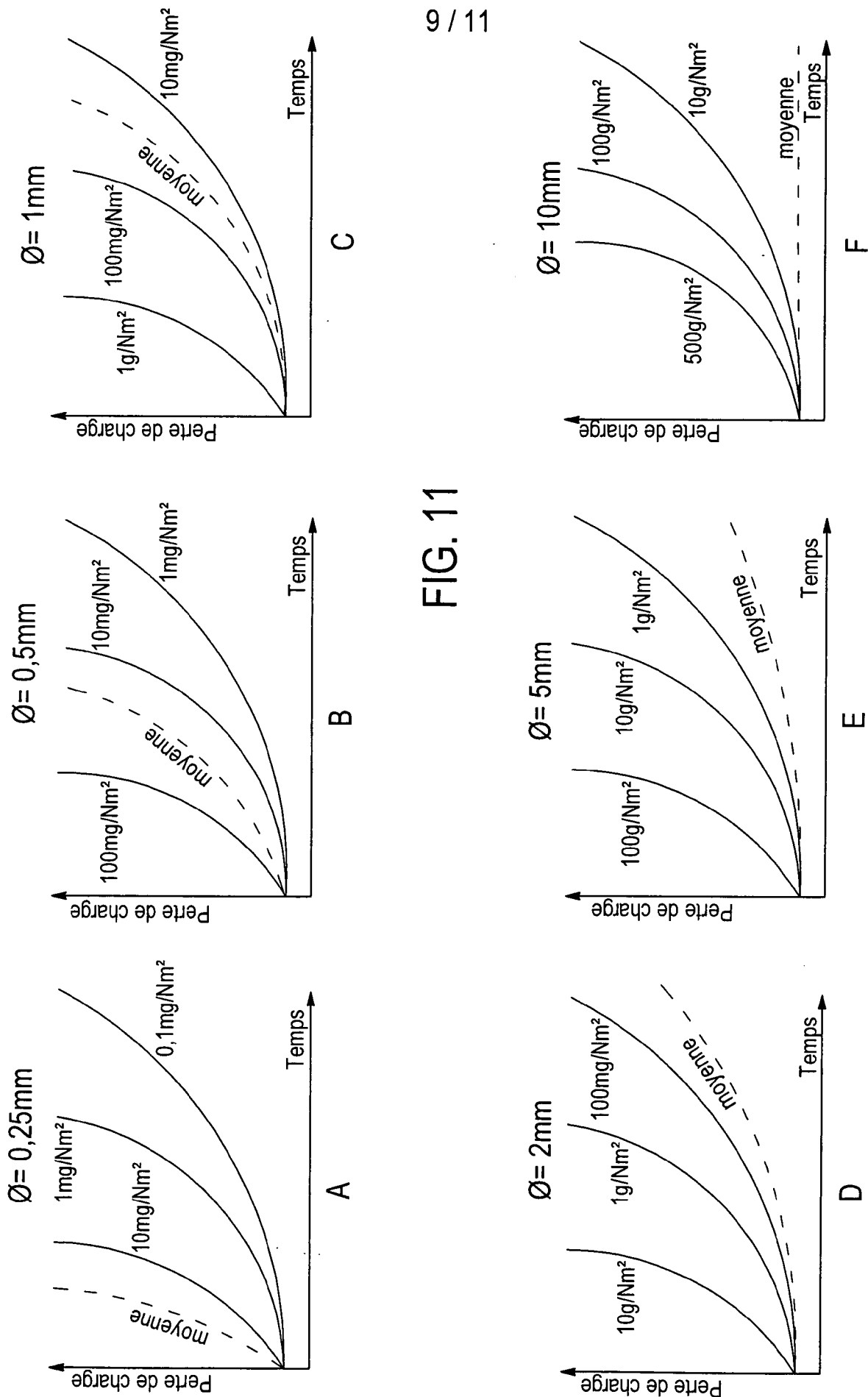


FIG. 10

9 / 11



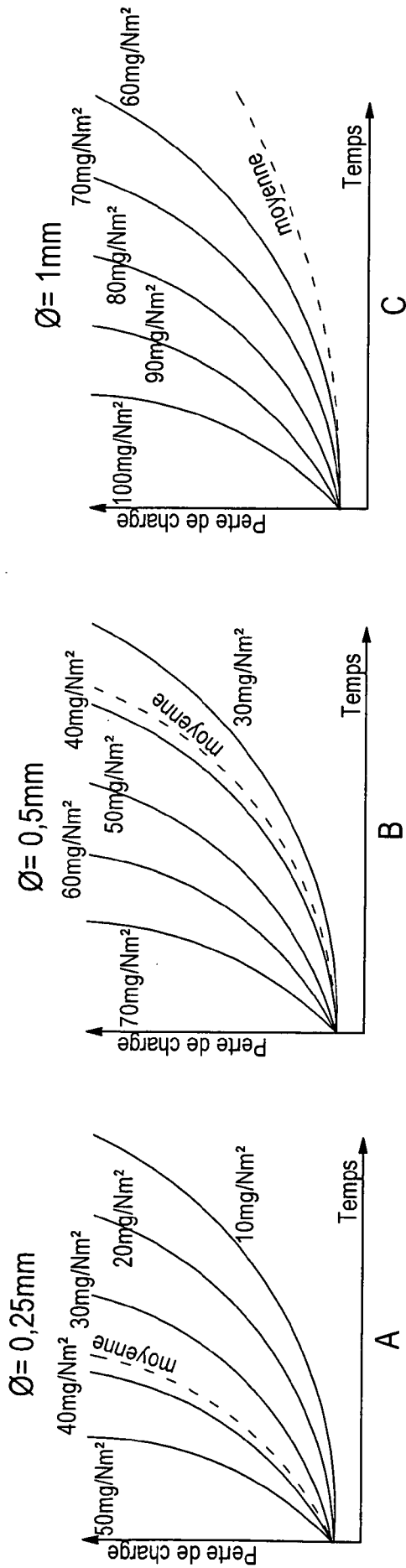


FIG. 12

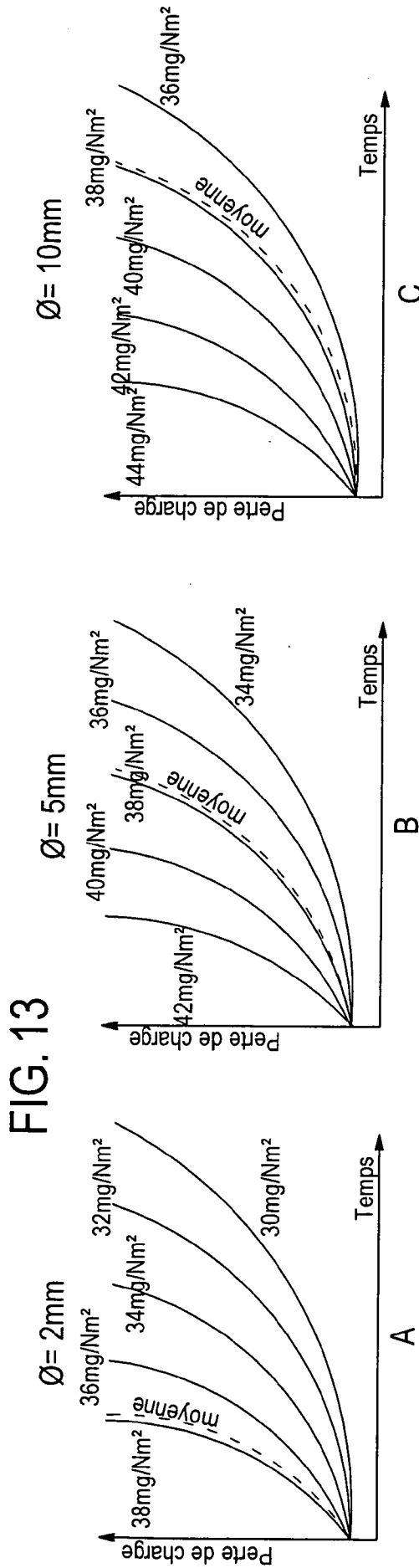


FIG. 13

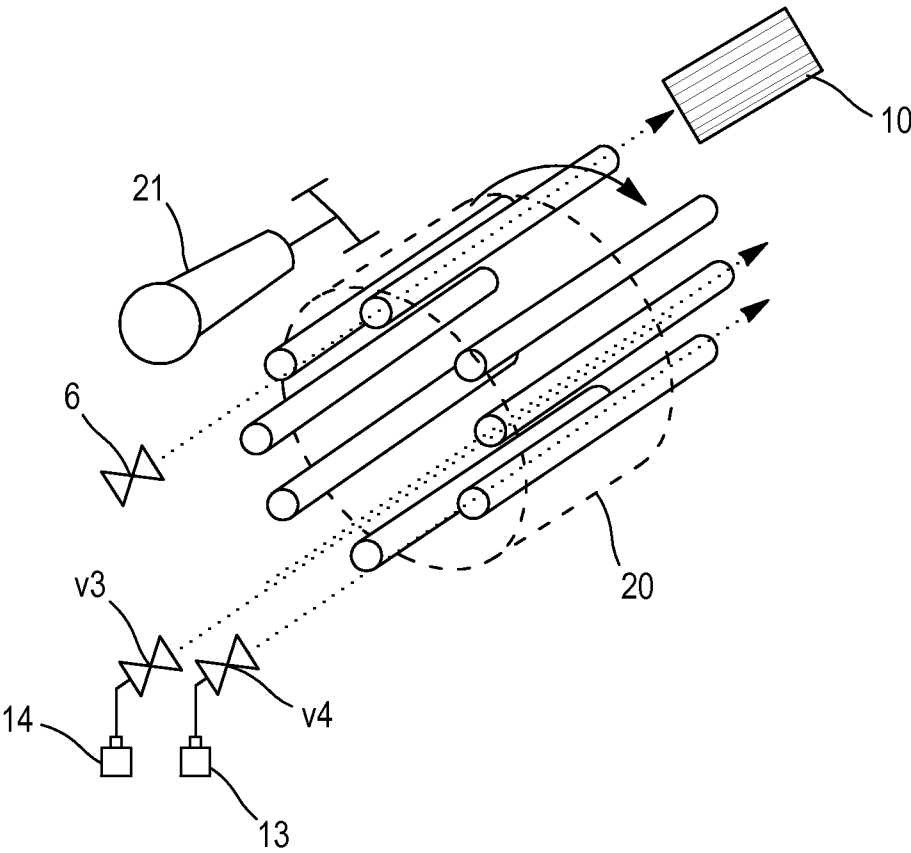


FIG. 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/057476

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. G01N31/10 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)

C01B C10J 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	PINDORIA R V ET AL: "A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydropyrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics" FUEL, vol. 77, no. 15, 1 December 1998 (1998-12-01), pages 1715-1726, XP004287126 ISSN: 0016-2361 page 1716, right-hand column, paragraph 4 - page 1718, left-hand column, paragraph 1 page 1719, left-hand column, paragraph 2 - page 1721, left-hand column, paragraph 3 figures 1,4; table 2 ----- -/--	1-3,7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ 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

15 September 2009

Date of mailing of the international search report

21/09/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Johnson, Keith

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/057476

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DD 160 249 A3 (HIPP MARTIN; KUNZOG HANS OTTO) 18 May 1983 (1983-05-18) page 3, line 12 - page 7, line 12 figures -----	1,3,6-8
A	DE 198 32 411 A1 (MOERSCH OLIVER [DE]) 18 March 1999 (1999-03-18) column 1, line 49 - column 3, line 24 figures -----	1,7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/057476

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DD 160249	A3	18-05-1983	NONE
DE 19832411	A1	18-03-1999	NONE

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale n°

PCT/EP2009/057476

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

INV. G01N31/10 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)

C01B C10J 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

Categorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	PINDORIA R V ET AL: "A two-stage fixed-bed reactor for direct hydrotreatment of volatiles from the hydropyrolysis of biomass: effect of catalyst temperature, pressure and catalyst ageing time on product characteristics" FUEL, vol. 77, no. 15, 1 décembre 1998 (1998-12-01), pages 1715-1726, XP004287126 ISSN: 0016-2361 page 1716, colonne de droite, alinéa 4 - page 1718, colonne de gauche, alinéa 1 page 1719, colonne de gauche, alinéa 2 - page 1721, colonne de gauche, alinéa 3 figures 1,4; tableau 2 ----- -/--	1-3,7-9

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ 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

G document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 2009

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

21/09/2009

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Johnson, Keith

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale n°

PCT/EP2009/057476

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	DD 160 249 A3 (HIPP MARTIN; KUNZOG HANS OTTO) 18 mai 1983 (1983-05-18) page 3, ligne 12 - page 7, ligne 12 figures -----	1,3,6-8
A	DE 198 32 411 A1 (MOERSCH OLIVER [DE]) 18 mars 1999 (1999-03-18) colonne 1, ligne 49 - colonne 3, ligne 24 figures -----	1,7

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2009/057476

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DD 160249	A3	18-05-1983	AUCUN	
DE 19832411	A1	18-03-1999	AUCUN	