



Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse

Carole Couhert

► To cite this version:

Carole Couhert. Pyrolyse flash à haute température de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés : production de gaz de synthèse. Energie électrique. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2007. Français. NNT : 2007ENMP1531 . tel-00271260

HAL Id: tel-00271260

<https://pastel.hal.science/tel-00271260>

Submitted on 8 Apr 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ED n° 432 : « Sciences des Métiers de l'Ingénieur »

N°attribué par la bibliothèque

T H E S E

pour obtenir le grade de
Docteur de l'Ecole des Mines de Paris
Spécialité "Energétique"

présentée et soutenue publiquement par
Carole COUHERT

le 30 novembre 2007

**Pyrolyse flash à haute température
de la biomasse ligno-cellulosique et de ses composés - production de
gaz de synthèse**

Directeur(s) de thèse : Sylvain SALVADOR

Jury :

M. J. V. Weber	Président
M. W. P. M. Van Swaaij	Rapporteur
M. A. Zoulalian	Rapporteur
M. P. Achard	Examineur
M. J. Lédé	Examineur
M. J. V. Weber	Examineur
M. J. M. Commandré	Examineur
M. S. Salvador	Examineur

A ma petite maman

Remerciements

Voici venu le moment d'écrire mes remerciements et j'espère que je ne vais oublier personne (pas comme le jour de ma soutenance).

Je commence tout naturellement par remercier Sylvain, mon directeur de thèse. Merci de m'avoir encadrée tout au long de cette thèse et de m'avoir fait confiance. J'ai beaucoup appris à ton contact et pas seulement dans le domaine de la pyrolyse et de la gazéification. Aujourd'hui, je ne suis plus tout à fait la même qu'il y a trois ans. Je pense avoir mûri et c'est en partie grâce à toi. Ce fût une chance d'avoir un « chef » aussi compétent que toi mais surtout aussi humain et compréhensif.

Un grand merci également à Jean-Michel ! Je crois qu'il faudrait plus qu'un « merci » pour exprimer tout ce que j'aimerais exprimer. Je crois surtout que les mots pour exprimer ce que je ressens n'existent pas. Pour moi, tu as été :

- l'encadrant idéal car tu as su m'apprendre beaucoup de choses, tout en me donnant un peu plus confiance en moi.
- le grand frère (le deuxième parce que j'en ai déjà un quand même !) parfait car tu as su me soutenir dans les moments où j'en avais besoin
- un ami avec qui il était (et est toujours) agréable de discuter de la pluie et du beau temps, de refaire le monde ou alors tout simplement de jouer au badminton.

J'espère que j'aurai l'occasion de retravailler avec toi et surtout garde toujours confiance en toi et n'oublie pas que tu es quelqu'un de prometteur ! Tu deviendras un « Sylvain Salvador bis », j'en suis sûre.

Une petite dédicace spéciale au plus ronchon et au plus adorable des techniciens : M. Bernard Auduc. Sous tes airs de M. Grincheux, j'ai découvert un homme serviable, doux et attentionné. Et côté humour, j'ai été servie ! Ça a été un vrai bonheur de travailler avec toi car tu es non seulement un excellent technicien mais surtout quelqu'un avec qui il est très agréable de discuter.

Je n'oublie pas Julien, qui m'a beaucoup aidée avec le RFE ainsi que Capucine et Li, deux filles extraordinaires avec qui j'ai eu la chance de travailler. Capucine, merci d'avoir été présente la veille de ma soutenance et le matin même. Je crois que c'est un peu grâce à toi que je n'ai pas trop stressé. Nous avons beaucoup de points communs et c'est sûrement pour ça que je t'apprécie beaucoup. Comme quoi, une supportrice de l'ASSE peut s'entendre avec une supportrice du PSG.

Li, à travers toi, j'apprends à connaître la Chine et tu me fais voyager. Merci d'être d'aussi bonne compagnie lorsque tu viens passer du temps à Albi.

J'exprime toute mon amitié à mes collègues de bureau qui se sont succédés. Karim, Carlos, Aresky et Jérémy. Une mention spéciale pour Karim qui a toujours été de bons conseils et pour Aresky qui a toujours été là pour moi. Je remercie également toutes les personnes de l'école que j'ai côtoyées durant mes trois années de thèse, en particulier les sportifs avec qui j'ai partagé de bons moments : Julien, Patrice, Etienne, Damien, Clémence, etc... pour le badminton, tous les fans de fitness et tous les joueurs de foot grâce à qui j'ai beaucoup progressé avec une balle aux pieds.

J'en profite pour remercier les petits gars du CROMEP qui m'ont fait pleurer de rire plus d'une fois. Une pensée pour Kakette, Fabien (un clin d'œil à Minette), Gillou, Aurélien, Nioc, Serge, Mehdi, Vincent, Mathieu (qui ne sera pas resté longtemps, hélas). Vous êtes tous super ! Sans vous, tout aurait été bien plus morose.

J'exprime toute ma reconnaissance à Philippe et Julien, de la société N-Ghy, pour leur aide, leur disponibilité et leur gentillesse.

Merci également aux membres de mon jury de thèse : M. Lédé, M. Weber, M. Zoulalian, M. Acharid et particulièrement M. Van swaaij, qui est quand même venu des Pays Bas ! J'espère vraiment que j'aurai l'occasion de vous rencontrer à nouveau.

Je n'oublie pas ma famille ainsi que la famille d'Olivier. Tous m'ont apporté leur soutien et leur affection. Merci à mon papou et à mon frérot pour avoir été présents durant ces trois ans de thèse et surtout le jour de la soutenance. Merci à ma belle sœur préférée et à mes grands parents. Et bien sûr, un gros bisou à Adam, mon neveu adoré ! A Manou, Joëlle et Michel, Marie-Hélène et Claude, merci de m'avoir accueillie aussi chaleureusement au sein de votre famille.

Je pense aussi à mes amies. Nath, ma petite misslinguette, tu as été, es et resteras l'une des personnes les plus importantes pour moi. Même si la vie nous a fait prendre des chemins différents, tu es toujours dans mon cœur et tu sais que tu peux compter sur moi comme je sais que je peux compter sur toi.

Binôme et Julie, un gros bisou et un grand merci à vous deux.

Amandine, ma coéquipière de foot, tu sais tout le bien que je pense de toi. J'espère que tu sais que tu peux compter sur moi sur un terrain de foot mais aussi en dehors... Merci de m'avoir remonté le moral quand j'en avais besoin.

Je remercie également Seb pour son humour et sa simplicité. Avec toi, on est sûr de passer une bonne soirée ! J'en dirais autant de Guigui. Tu es un garçon plein de qualités et je te souhaite tout le bonheur que tu mérites.

Bien sûr, je n'oublie pas César : un petit bout de 2 ans qui me fait craquer ! Ce petit est aussi sympa que ses parents !

Et enfin, merci à toi Olivier. Tu as été à mes côtés durant ces trois années de thèse et j'espère que tu seras à mes côtés pour beaucoup d'autres moments importants de ma vie. Tu sais me rassurer, me protéger, me faire rire et me faire rêver. Tu es celui que j'aime. Merci d'exister, tout simplement...

« C'est en forgeant qu'on devient forgeron »

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : BIOMASSE ET PRODUCTION D'ENERGIE	7
1 Introduction	9
2 La biomasse	9
2.1 Définition	9
2.2 Composition élémentaire de la biomasse	10
2.3 Composés de la biomasse ligno-cellulosique	11
2.3.1 La cellulose	13
2.3.2 Les hémicelluloses	13
2.3.3 La lignine	14
3 Valorisation énergétique de la biomasse	15
3.1 Contexte	15
3.2 La biomasse : source d'énergie	16
3.3 Gisements de biomasse	16
3.4 Les différentes filières de conversion énergétique de la biomasse	17
3.5 Les vecteurs d'énergie	20
3.5.1 Les gaz de gazéification	20
3.5.2 Les solides carbonés (chars) issus des procédés de traitement thermochimique de la biomasse	20
3.5.3 Le biogaz	20
3.5.4 Les biocarburants	21
3.5.5 L'hydrogène	21
4 Procédés de pyrolyse et de gazéification	23
4.1 Procédés de pyrolyse rapide	23
4.2 Procédés de gazéification associés à des vitesses de chauffage élevées	27
4.3 Procédés de pyro-gazéification à deux étages	31
5 Conclusions	33
CHAPITRE II : LA PYROLYSE ET LA GAZEIFICATION : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	35
1 Introduction	37
2 La pyrolyse	37
2.1 Définitions et généralités	37
2.2 Influence des paramètres opératoires sur les produits de la pyrolyse rapide	39
2.2.1 Les produits de la pyrolyse rapide	40
2.2.2 Influence de la température	41

2.2.3	Influence de la vitesse de chauffage	41
2.2.4	Influence de la taille des particules	43
2.3	Schémas réactionnels de pyrolyse	45
2.3.1	Décomposition de la biomasse comme un seul élément homogène	45
2.3.2	Décomposition de la biomasse en fonction de ses constituants	47
2.3.3	Décomposition de la biomasse en groupements fonctionnels	49
3	La gazéification	50
3.1	Définitions et généralités	50
3.2	Influence des paramètres opératoires sur les produits de la gazéification	53
3.2.1	Influence de la température	53
3.2.2	Influence de l'excès d'air	55
3.2.3	Influence du rapport vapeur / biomasse	57
3.2.4	Influence de la taille des particules	58
4	Influence de la composition de la biomasse sur les produits de pyrolyse et de gazéification	59
4.1	Effet de la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine	59
4.1.1	Pyrolyse de la biomasse et de ses composés en ATG	60
4.1.2	Pyrolyse et gazéification de la biomasse et de ses composés dans des dispositifs expérimentaux autres que l'ATG	62
4.2	Effet de la matière minérale	65
4.2.1	Imprégnation de la biomasse	67
4.2.2	Lavage de la biomasse	69
5	Conclusions	73
CHAPITRE III : DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET SOLIDES UTILISES		75
1	Introduction	77
2	Réacteur à Flux Entraîné	78
2.1	Description générale	78
2.2	Alimentation en solide	80
2.3	Préchauffage de l'écoulement gazeux	81
2.4	Le four	82
2.5	Dispositifs d'échantillonnage	82
2.5.1	La canne d'échantillonnage	83
2.5.2	La canne « échangeur »	83
2.6	Détermination des temps de séjour	84
2.6.1	Temps de séjour du gaz	84
2.6.2	Temps de séjour du solide	86
3	Four tubulaire	89
3.1	Description	89

3.2 Protocoles expérimentaux	91
4 Analyseurs de gaz	92
5 Biomasses et composés utilisés	92
5.1 Sélection des biomasses et des composés utilisés et compositions chimiques	92
5.1.1 Composition en cellulose, hémicellulose et lignine	94
des différentes biomasses	94
5.1.2 Analyse immédiate et analyse ultime	95
5.2 Préparation de la tranche granulométrique utilisée	98
5.2.1 Les composés purs	98
5.2.2 Les biomasses	98
5.3 Préparation des mélanges de composés	99
5.4 Préparation du hêtre « lavé » et du hêtre « imprégné »	100
6 Conclusion	101

CHAPITRE IV : PREVISION DES RENDEMENTS EN GAZ D'UNE BIOMASSE LIGNO-CELLULOSIQUE EN FONCTION DE SA COMPOSITION

1 Introduction	105
2 Détermination des conditions opératoires	105
2.1 Influence de la température	106
2.2 Influence du temps de séjour	107
2.3 Influence de la vitesse de chauffage	108
2.4 Influence du débit de solide injecté	110
2.5 Influence de l'humidité du solide	113
2.6 Influence de la taille des particules	113
2.7 Synthèse des conditions opératoires de pyrolyse	115
3 Pyrolyse de biomasses ligno-cellulosiques et prévision des rendements en gaz	115
3.1 Composition de la phase gaz	116
3.2 Recherche d'une corrélation simple entre les rendements en gaz et la proportion de C, H et O dans les biomasses	117
3.3 Recherche d'une corrélation simple entre les rendements en gaz et la proportion de cellulose, hémicellulose et lignine dans les biomasses	119
4 Conclusions	125

CHAPITRE V : VERS L'IDENTIFICATION DE MECANISMES INFLUENCANT LA PYROLYSE DE LA BIOMASSE

129

1	Introduction	131
2	Pyrolyse de composés d'origines diverses	131
2.1	Les celluloses	131
2.2	Les hémicelluloses	132
2.3	Les lignines	133
2.4	Comparaison des rendements en gaz de composés d'origines diverses	134
3	Interactions entre composés	135
3.1	Pourquoi pyrolyser un mélange simple et un mélange intime?	136
3.2	Pyrolyse de mélanges de trois composés	137
3.3	Pyrolyse primaire de mélanges de trois composés	140
3.4	Pyrolyse de mélanges de composés deux à deux	142
4	Effet de la matière minérale	144
4.1	Introduction	144
4.2	Effet du lavage du bois sur les rendements en gaz	145
4.3	Effet de l'ajout de cendres au bois sur les rendements en gaz	146
4.4	Conclusions sur l'effet de la matière minérale	148
5	Conclusions	148

CHAPITRE VI : VERS L'APPLICATION INDUSTRIELLE

151

1	Introduction	153
2	Pyrolyse de particules de biomasse de taille millimétrique et centimétrique	154
2.1	Introduction	154
2.2	Evolution de la quantité de produits de pyrolyse en fonction de la taille des particules	154
2.2.1	Pourquoi ne pas réaliser les expériences de pyrolyse des fines particules dans le four tubulaire horizontal ?	155
2.2.2	Rendements en gaz et en chars de particules de hêtre de tailles différentes	156
2.2.3	Vérifications expérimentales	158
2.2.3.1	Le sac d'échantillonnage a-t-il un impact sur l'analyse des gaz?	158
2.2.3.2	Les particules de tailles différentes proviennent-elles d'une essence de hêtre similaire?	159
2.3	Conclusions	162
3	Valeur énergétique des gaz avant et après vaporeformage autotherme	162

3.1 Introduction	162
3.2 Pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse « bruts »	162
3.3 Valeur énergétique du gaz après reformage	164
3.3.1 Introduction	164
3.3.2 Définitions et conditions adoptées	165
3.3.2.1 Reformage	165
3.3.2.2 Réaction de Water Gas Shift (WGS)	167
3.3.3 Conditions communes aux simulations	168
3.3.4 Effet de la taille des particules	170
3.3.5 Influence du type de biomasse utilisé	171
3.4 Conclusions	172
4 Conclusions	173
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	175
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	181
ANNEXE 1 : Programme Matlab : Recherche de composés théoriques	193
ANNEXE 2 : Logiciel DSMOKE	201

INTRODUCTION

La croissance de la population mondiale dans le courant du siècle dernier, le développement industriel et l'accélération de l'urbanisation se traduisent par une demande d'énergie en forte expansion. En conséquence, la demande pétrolière mondiale augmentera dans les 30 prochaines années. Selon l'agence Internationale de l'Energie, cette croissance pourrait atteindre 60 % [ifp07]. Face à une demande en hausse, la pénurie du pétrole va progressivement s'installer.

A ceci s'ajoute un changement climatique préoccupant, causé par les émissions croissantes à effet de serre.

Alors comment limiter, voire remplacer, le recours au pétrole tout en réduisant les émissions de polluants et de gaz à effet de serre ?

La solution n'est pas unique mais le recours aux énergies renouvelables semble présenter de nombreux avantages, de par leur disponibilité et leur neutralité en terme de pollution. Dans ce contexte, la valorisation énergétique de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles, tant pour produire de l'électricité et de la chaleur que des carburants liquides. Les filières de conversion énergétique de la biomasse sont nombreuses. Elles reposent essentiellement sur deux familles : la voie biochimique et la voie thermochimique.

Dans cette étude, nous nous intéressons aux filières de conversion thermochimique de la biomasse que sont la pyrolyse et la gazéification.

La pyrolyse constitue la première étape de tout traitement thermique de la biomasse. Sous l'action de la chaleur et en l'absence de produit oxydant, la biomasse se décompose en trois phases : une phase gazeuse, une phase gazeuse condensable et une phase solide (le char). Réalisées dans des conditions de vitesse de chauffage et de température élevées, les réactions de pyrolyse favorisent la formation de gaz. Un gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est ensuite formé par reformage des gaz et des vapeurs condensables de pyrolyse d'une part et par gazéification du char de pyrolyse d'autre part. Ce gaz de synthèse est particulièrement attractif dans le domaine énergétique. Il peut en effet être valorisé selon trois filières :

- cogénération (chaleur + électricité) ;
- carburant liquide après réaction dans un procédé Fischer Tropsch ;
- hydrogène pour alimenter une pile à combustible ;

Toutefois, les rendements en produits de pyrolyse et de gazéification varient en fonction des conditions opératoires comme la température et la vitesse de chauffage, mais également en fonction de la nature de la biomasse. L'optimisation des rendements

énergétiques de ces procédés passe donc par une meilleure connaissance du comportement thermochimique de la biomasse en fonction de sa composition.

L'objectif de ces travaux est d'établir une relation entre la composition d'une biomasse et ses rendements en gaz obtenus lors de la pyrolyse flash à haute température.

Dans les procédés industriels - qui mettent en œuvre des particules dont le diamètre est supérieur au millimètre - les réactions de pyrolyse sont couplées avec les réactions de transfert de chaleur et de matière au sein de la particule, rendant ainsi l'étude des mécanismes thermochimiques très complexes.

Afin de simplifier le problème, nous étudions la pyrolyse flash de façon expérimentale, en situation de chimie intrinsèque (particules fines). Nous tentons de développer un outil de prévision des rendements en gaz d'une biomasse quelconque en fonction de sa composition. Cet outil fait appel à des grandeurs facilement mesurables en laboratoire, comme les analyses ultimes ou les fractions massiques de cellulose, d'hémicellulose et de lignine contenues dans les biomasses. Dans nos conditions de pyrolyse, les réactions n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique et il n'est donc pas trivial de prévoir les rendements en gaz d'une biomasse en fonction de sa composition. Nous nous proposons également d'essayer d'identifier des mécanismes thermochimiques influençant la pyrolyse de la biomasse.

Enfin, en vue d'une application industrielle, nous étudierons la pyrolyse de particules de taille millimétrique et centimétrique. Puis, nous réaliserons des simulations numériques des réactions de reformage des gaz de pyrolyse pour évaluer dans quelle mesure le choix de la biomasse affecte les quantités de gaz de synthèse obtenues.

Nos travaux se décomposent en six parties :

- Le chapitre I précise le cadre de l'étude. Nous y décrivons la biomasse, en insistant plus particulièrement sur sa composition élémentaire et sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Nous rappelons également les enjeux de la valorisation énergétique de la biomasse et présentons des procédés de conversion thermochimique de la biomasse, associés à des vitesses de chauffage élevées.
- Le chapitre II est consacré à un état de l'art sur la pyrolyse et la gazéification de biomasse. Nous nous intéresserons dans un premier temps à la pyrolyse et aux principaux paramètres opératoires influençant la formation des produits de

pyrolyse. Nous présenterons également des schémas réactionnels simplifiés, proposés dans la littérature pour expliquer les phénomènes intervenant lors de la pyrolyse. Dans un second temps, nous aborderons la gazéification ainsi que les principaux paramètres opératoires influençant la formation des produits de gazéification. Enfin, nous consacrerons une partie à l'influence de la composition de la biomasse sur la formation des produits de pyrolyse et de gazéification. Nous insisterons sur l'influence de la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine ainsi que sur l'influence de la matière minérale.

- Dans le chapitre III, nous décrirons les deux dispositifs expérimentaux - le Réacteur à Flux Entraîné (RFE) et le réacteur tubulaire horizontal - ainsi que les méthodes d'analyse utilisées. Nous présenterons également les composés (cellulose, hémicellulose et lignine) et les biomasses utilisées dans ces travaux, ainsi que les méthodes de préparation des mélanges et les méthodes de préparation de lavage et d'imprégnation de la biomasse en minéraux.
- Les chapitres IV et V sont consacrés à l'étude expérimentale de la chimie de la pyrolyse dans des conditions dites de chimie intrinsèque (sans limitation par les transferts).

Dans le chapitre IV, nous déterminerons dans un premier temps les conditions opératoires de pyrolyse. L'objectif est de former une quantité maximale de gaz. Nous entamerons ensuite les recherches visant à dégager une corrélation entre les rendements en gaz de pyrolyse d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque et sa composition. Dans cette optique, la biomasse peut être considérée comme :

- un matériau composé uniquement de carbone, d'hydrogène et d'oxygène;
- un matériau composé uniquement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine;
- un matériau composé d'un ensemble de groupements fonctionnels.

Nous porterons notre attention sur les deux premières approches car elles font appel à des grandeurs que nous pouvons facilement mesurer en laboratoire. Nous verrons qu'il n'est pas possible de prévoir, à partir d'une loi d'addition, les

rendements en gaz d'une biomasse quelconque en fonction des fractions massiques de cellulose, d'hémicellulose et de lignine contenues dans cette biomasse. Nous chercherons donc à expliquer ce résultat dans le chapitre suivant.

Dans le chapitre V :

- Dans un premier temps, nous comparerons les rendements en gaz de différentes celluloses, différentes hémicelluloses et différentes lignines.
 - Puis, nous chercherons à mettre en évidence d'éventuelles interactions entre composés en essayant d'identifier par quels mécanismes elles se déroulent. Ces interactions se déroulent-elles à l'extérieur de la particule ou bien au sein de la particule ? Pour répondre à cette question, des expériences de pyrolyse de mélanges « simple » et « intime » de composés seront réalisées dans le RFE.
 - Enfin, nous nous intéresserons à l'influence de la matière minérale sur la formation de gaz lors de la pyrolyse. Nous essaierons d'identifier par quels mécanismes la matière minérale influence les réactions de pyrolyse.
- En vue d'une application industrielle, nous réaliserons dans le chapitre VI :
- la pyrolyse de particules de hêtre de tailles millimétrique et centimétrique, dans lesquelles les transferts sont limitants. Nous caractériserons ainsi l'effet de la taille des particules sur les rendements en gaz et en char de pyrolyse.
 - une simulation numérique du vaporeformage autotherme des gaz de pyrolyse, dans le but d'évaluer dans quelle mesure le choix de la biomasse affecte les quantités de gaz de synthèse obtenues. Trois filières de valorisation énergétique sont considérées pour ce gaz de synthèse :
 - cogénération (chaleur + électricité)
 - carburant liquide après une réaction dans un procédé Fischer Tropsch
 - hydrogène pour alimenter une pile à combustible.

Ce chapitre montre que le choix de la biomasse est tout aussi important que le choix des conditions opératoires dans les procédés de conversion thermochimique.

CHAPITRE I

BIOMASSE ET PRODUCTION D'ENERGIE

1 Introduction

Aujourd'hui, face à une pollution sans cesse croissante et des réserves en pétrole qui s'amenuisent, une question se pose : comment limiter, voire remplacer le recours au pétrole tout en réduisant les émissions de polluants et de gaz à effet de serre ? Pour faire face à cette problématique mondiale, il s'agit d'anticiper la pénurie inéluctable de pétrole à terme et de contribuer à un environnement durable. Dans ce contexte, la valorisation énergétique de la biomasse apparaît comme une alternative séduisante aux énergies fossiles, tant pour produire de l'électricité, de l'hydrogène ou des carburants liquides.

Dans ce chapitre, nous présentons les enjeux de la valorisation énergétique de la biomasse ainsi que les différentes filières de conversion énergétique y étant associées. Nous présenterons également des procédés de pyrolyse et de gazéification associés à des vitesses de chauffage élevées car c'est dans cette voie thermochimique que se situe notre étude.

2 La biomasse

2.1 Définition

Le terme "biomasse" désigne au sens large l'ensemble de la matière vivante. Depuis le premier choc pétrolier, ce concept s'applique aux produits organiques végétaux et animaux utilisés à des fins énergétiques ou agronomiques.

D'après l'échelle établie par Hoogwijk et al., la production de biomasse peut être divisée en huit catégories [Thermya06] :

- biomasse produite par le surplus des terres agricoles, non utilisées pour l'alimentation humaine ou animale : cultures dédiées, appelées cultures énergétiques ;
- biomasse produite par le déboisement (entretien de forêt) ou le nettoyage de terres agricoles ;
- résidus agricoles issus des cultures de céréales, vignes, vergers, oliviers, fruits et légumes, résidus de l'agroalimentaire, ... ;
- résidus forestiers issus de la sylviculture et de la transformation du bois ;
- résidus agricoles issus de l'élevage (fumier, lisier, litières, fientes, ...) ;

- déchets organiques des ménages (papiers, cartons, déchets verts,...) ;
- biomasse directement utilisée à des fins non alimentaires et non énergétiques (bois pour le papier) ;
- déchets organiques des déchets industriels banals (papiers, cartons, bois, déchets putrescibles,...).

Certains distinguent la « biomasse sèche » constituée des divers déchets de bois et résidus agricoles (déchets ligneux) également appelée « bois-énergie », et la « biomasse humide » constituée des déchets d'origine agricole (fumiers, lisiers...), agroalimentaire ou urbaine (déchets verts, boues d'épuration, fraction fermentescible des ordures ménagères...) et pouvant être transformée en énergie ou en engrais/amendement.

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéressons plus particulièrement à la « biomasse sèche » que nous appellerons également biomasse « ligno-cellulosique » (Figure I-1).



Figure I-1 : Quelques biomasses ligno-cellulosiques

2.2 Composition élémentaire de la biomasse

La biomasse est un composé organique essentiellement constitué de carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O), azote (N) et matières minérales (MM). La composition de différentes biomasses ligno-cellulosiques est présentée dans le Tableau I-1. Les proportions de carbone, hydrogène et oxygène varient d'un type de biomasse à l'autre mais restent relativement semblables : environ 50 % de C, 40 % de O et 6 % de H. Les biomasses contiennent très peu de N (de 0,4 à 1,2 % environ).

Le pourcentage de matière minérale dans les biomasses peut varier dans de grandes proportions. Généralement, les bois (regroupés en familles de résineux et feuillus) contiennent peu de matière minérale. La littérature indique également que la nature de cette matière minérale varie beaucoup d'une biomasse à une autre. La matière minérale se trouve généralement sous forme de sels ou d'espèces inorganiques liées à des espèces organiques.

Les principaux éléments présents dans la matière minérale des biomasses sont généralement à base de calcium (Ca), de silicium (Si) et de potassium (K) [Thy06, Miller02, Obernberger96, Llorente06, Richaud04].

Tableau I-1: Compositions de quelques biomasses ligno-cellulosiques [Ecn06]

Composition moyenne (% massique)	C	H	O	N	MM
Feuillus	51,4	6,1	42,5	0,4	2,5
Résineux	50,8	6,1	42,7	0,4	2,3
Paille	48,9	6	43,9	0,8	7,3
Balle de riz	48,2	6,5	45,1	1,2	15,8
Bagasse	53,1	6	38,7	1,25	9,3
Tiges de coton	49,5	5,8	43,8	1,2	8,5

2.3 Composés de la biomasse ligno-cellulosique

Comme son nom l'indique, une biomasse ligno-cellulosique est essentiellement constituée de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Elle contient également de faibles quantités de matière minérale et d'extractibles. Les extractibles recouvrent un grand nombre de constituants qui peuvent être extraits avec des solvants organiques comme l'éthanol, l'acétone ou le dichlorométhane. Certains extractibles sont solubles dans l'eau.

Les différents constituants présents dans une biomasse sont agencés de manière très complexe. La Figure I-2 montre que dans le bois, la cellulose est concentrée à l'intérieur de la fibre ; les parois extérieures de la fibre sont composées principalement de lignines et d'hémicelluloses et les lamelles de jonction inter fibres sont composées presque uniquement de lignine. Un réseau supplémentaire de pectines (polymères de polysaccharides acides) augmente la complexité de la matrice. Le réseau polysaccharidique peut également être solidifié par un réseau secondaire de protéines HRGP (Hydroxyproline Rich Glyco Proteins).

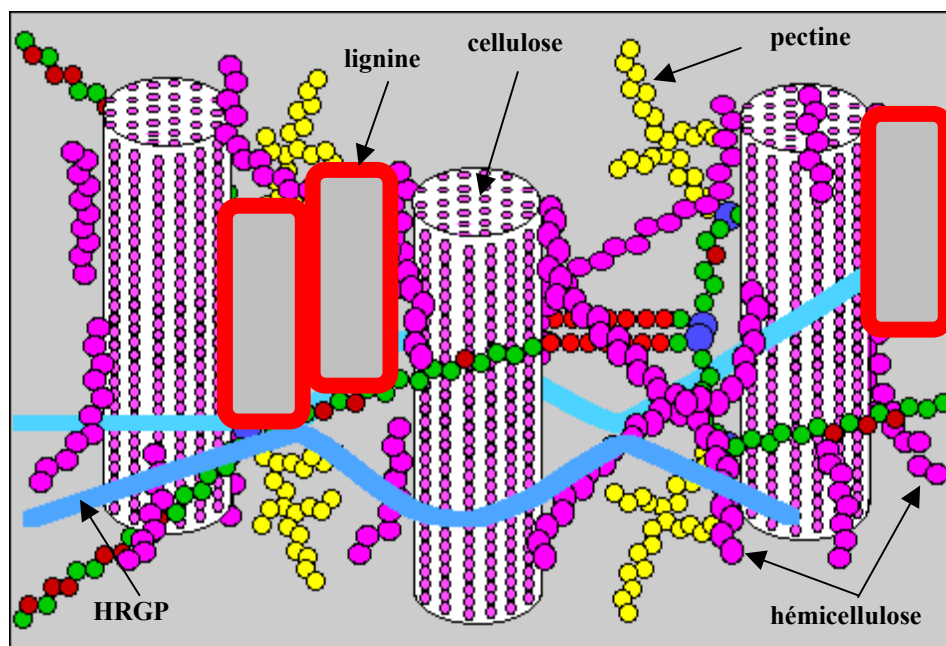


Figure I-2 : Représentation schématique d'une fibre de bois [bmedia02]

Les proportions en cellulose, hémicellulose et lignine varient considérablement d'une biomasse à l'autre. Le Tableau I-2 représente les fractions massiques en macro-composants de quelques biomasses. Nous pouvons noter que les cosses d'olive contiennent beaucoup moins de cellulose que le pin mais beaucoup plus de lignine. Les différentes essences de bois ont des fractions de lignine très similaires (entre 0,22 et 0,25), et ce sont la cellulose et l'hémicellulose qui varient d'une essence de bois à l'autre. Nous pouvons remarquer que le hêtre et le pin, un feuillu et un résineux que nous étudierons dans la suite de ces travaux, ont des compositions très similaires.

Tableau I-2 : Fractions massiques en macro-composants de quelques biomasses [Ecn06]

Biomasses	Cellulose	Hémicellulose	Lignine
Bagasse	0,36	0,47	0,17
Hêtre	0,48	0,28	0,24
Cerisier	0,42	0,34	0,24
Chêne	0,35	0,40	0,25
Cosse d'olive	0,22	0,33	0,45
Pin	0,50	0,27	0,23
Peuplier	0,48	0,30	0,22
Erable	0,40	0,38	0,22

2.3.1 La cellulose

La cellulose est la substance constitutive de la membrane squelettique des cellules végétales. C'est un sucre, polymère du glucose, de formule $(C_6H_{10}O_5)_n$, avec n compris entre 200 et 3000 (Figure I-3). Bien que sa structure chimique soit bien connue, sa structure cristalline et fibreuse n'est pas complètement résolue. Dans son état naturel, la cellulose est fibrillaire et partiellement cristalline. Elle est liée aux hémicelluloses et le complexe cellulose-hémicellulose prend le nom d'holocellulose.

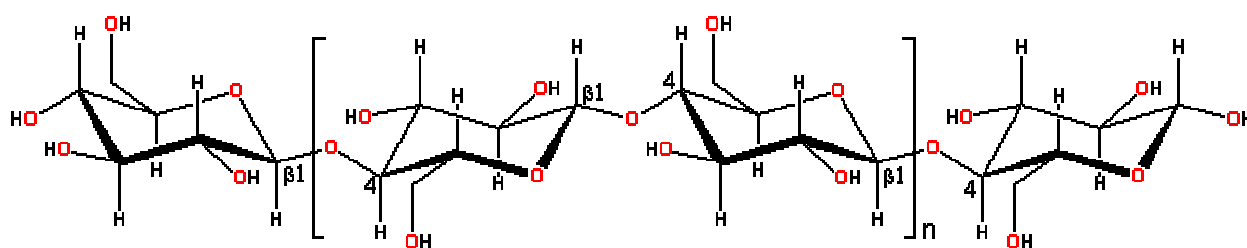


Figure I-3 : Formule développée de la cellulose [Sjostrom93]

2.3.2 Les hémicelluloses

On désigne par hémicellulose tout polysaccharide soluble dans l'eau et pouvant être extrait de la paroi des cellules végétales par des solutions acides. Les hémicelluloses sont une classe de polymères très variés (de nombreux monomères et de nombreux branchements différents) et sont donc assez mal définis. Dans leur état naturel, elles ont un degré de polymérisation compris entre 200 et 300 et leur structure est fonction de l'espèce végétale. La Figure I-4 montre les unités monosaccharidiques les plus représentées dans les différentes familles d'hémicelluloses.

Parmi les hémicelluloses les plus communes dans la paroi des cellules du bois, on trouve les familles des xylanes, des mannanes et des galactanes. Ce sont des polysaccharides dont la chaîne principale linéaire est constituée de xylose, de mannose et de galactose respectivement.

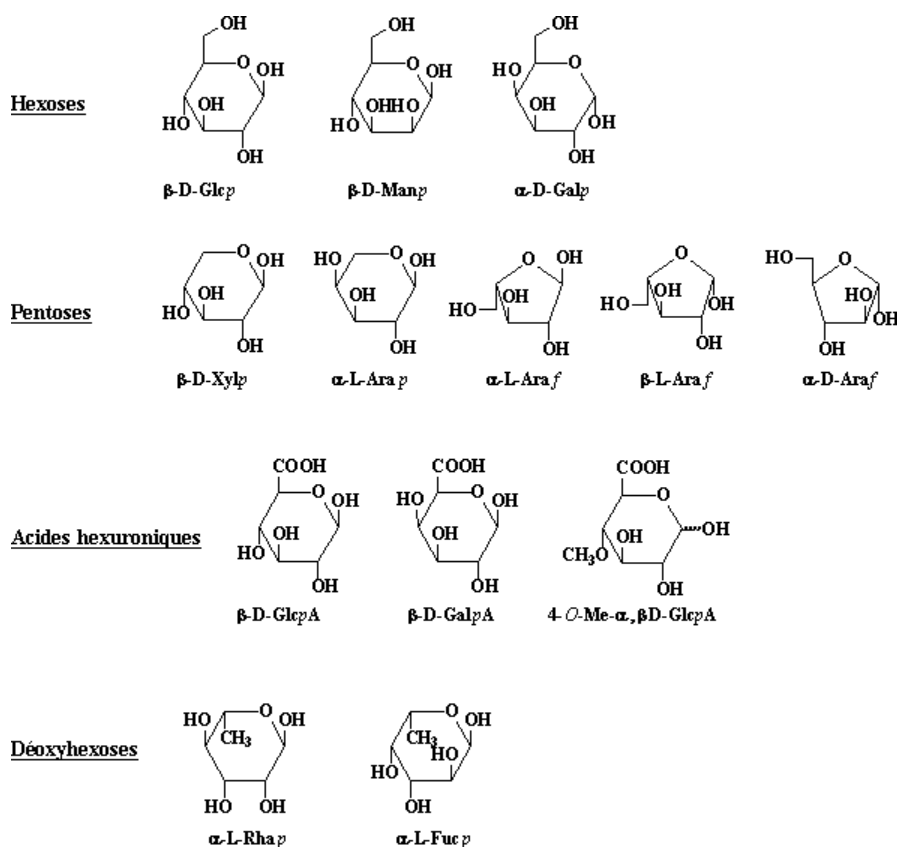


Figure I-4 : Principaux glucides constituant les hémicelluloses [Unilim03]

2.3.3 La lignine

La lignine est un groupe de composés chimiques appartenant aux composés phénoliques. De façon générale, sa structure naturelle dépend du type de biomasse où elle se trouve (origine, âge...). Parce qu'il est impossible d'isoler la lignine native du bois sans la dégrader, sa structure chimique ainsi que sa masse moléculaire restent encore inconnues. Nous ne pouvons trouver que des masses moléculaires approximatives dont les valeurs moyennes sont de 5000 à 10 000 g/mol pour les bois durs (généralement des feuillus), et de l'ordre de 20 000 g/mol pour les bois tendres (généralement des résineux). La Figure I-5 représente les motifs élémentaires de la lignine.

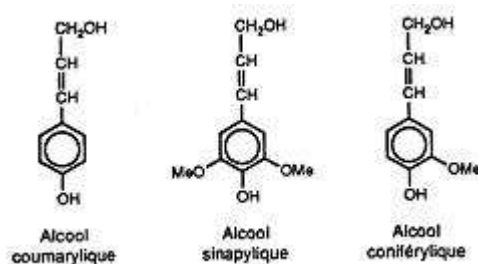


Figure I-5 : Motifs élémentaires de la lignine [Sjostrom93]

La lignine est peu sensible à la dégradation biologique et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

3 Valorisation énergétique de la biomasse

3.1 Contexte

La pénurie du pétrole ainsi que la pollution sans cesse croissante obligent les pays à diversifier leur moyen de production d'énergie et en particulier à penser aux énergies renouvelables.

L'une des menaces les plus préoccupantes à l'heure actuelle est le changement climatique causé par les émissions croissantes de gaz à effet de serre. En extrapolant la tendance actuelle, les émissions mondiales de CO₂, qui représentent 75 % des émissions de gaz à effet de serre, augmenteront de 55 % d'ici 2030. Si une politique énergétique vigoureuse n'est pas mise en place, le niveau des émissions en 2050 sera le double du niveau de 1990. Le réchauffement associé pourrait alors être de 1,1 à 6,4°C. Il est admis par les scientifiques spécialistes dans le domaine que le réchauffement des vingt prochaines années est déjà inéluctable ; les décisions environnementales et énergétiques prises aujourd'hui sont donc cruciales pour la deuxième moitié du XXI^e siècle [enr07].

La Commission européenne a proposé en janvier 2007 une « politique énergétique pour l'Europe » qui comporte à l'horizon 2020 trois axes majeurs [enr07] :

- la réduction volontaire des émissions de CO₂ de 20 % pour les pays de l'Union Européenne,
- l'amélioration de l'efficacité énergétique de 20 %,
- l'acceptation d'un objectif de 20 % d'énergie renouvelable dans la consommation globale.

La production d'énergie primaire de source renouvelable se situant en France dans la moyenne européenne aux environs de 7 % des besoins globaux d'énergie, l'adoption de l'objectif moyen européen (20 %) à l'horizon 2020 signifie un triplement, tous secteurs confondus, de la production actuelle. S'il n'est pas donné, dans les années à venir, un rôle plus prépondérant aux énergies renouvelables, l'objectif de la réduction des gaz à effet de serre de 20 % n'aura pas la moindre chance d'être atteint. Cela suppose donc des efforts considérables de la part de l'ensemble des secteurs énergétiques. L'objectif est ambitieux mais réalisable, grâce, notamment, à une importante augmentation de la part des énergies

éolienne et solaire et à une plus grande utilisation de la biomasse. Cette dernière jouera certainement un rôle non négligeable dans l'énergie du futur.

3.2 *La biomasse : source d'énergie*

La biomasse assure actuellement environ 12 % des besoins en énergie primaire de la planète et 4 % de ceux de l'Union Européenne. Selon les hypothèses et scénarios pris en compte, elle pourrait assurer de 15 à 35 % des besoins énergétiques mondiaux à l'horizon 2030 – 2050. L'avantage de l'utilisation de la biomasse comme source d'énergie est qu'elle participe au cycle naturel du carbone. La quantité de dioxyde de carbone libérée lors du traitement thermique de la biomasse correspond sensiblement à celle absorbée par la biomasse par photosynthèse lors de la croissance [Total06].

Cependant, l'idée d'utiliser la biomasse à des fins énergétiques ne peut se concrétiser que si les besoins, les ressources et les moyens technologiques sont bien identifiés. L'habitat et l'industrie ont besoin d'énergies telles que la chaleur et l'électricité. Concernant le domaine des transports, l'énergie doit être embarquée et, de ce point de vue, les biocarburants et l'hydrogène produits à partir de biomasse présentent un intérêt majeur [Johnston05, Solomon06].

3.3 *Gisements de biomasse*

Les gisements de la biomasse sont nombreux et variés, permettant à tous les pays d'investir vers ces ressources.

Pour la France métropolitaine, la biomasse agricole et forestière constitue le gisement énergétique le plus prometteur pour les années à venir, car les ressources sont abondantes et relativement bien réparties sur le territoire. La ressource de biomasse ligno-cellulosique mobilisable pourrait fournir 15 % de la consommation actuelle d'énergie primaire. Les sous produits de l'industrie du bois (sciures, écorces, branches) sont aussi des ressources accessibles et peu coûteuses.

Enfin, le potentiel de l'agriculture est lui aussi considérable. De nombreux travaux sont en cours afin de développer des cultures dites à courte rotation (à croissance rapide) ainsi que des « plantes énergétiques ». La valorisation énergétique des cultures peut concerner soit la plante entière (cultures dédiées), soit les parties récoltées (grains, tubercules), soit les résidus de récolte (déchets) comme co-produit de cultures à vocation alimentaire [thermya06].

Cependant, les voies actuelles pour la production d'énergie fondées sur l'utilisation de graines oléagineuses ou céréalières, par exemple, sont limitées quantitativement par leur exigence en surface de production. Par ailleurs, la compétition avec les filières alimentaires pose un problème d'éthique. C'est pourquoi les voies basées sur la biomasse ligno-cellulosique permettront de compléter la production et se traduiront par l'augmentation importante des surfaces mobilisées, tout en respectant la filière alimentaire. Par rapport aux filières classiques, les scénarios basés sur l'utilisation de biomasse ligno-cellulosique présentent deux avantages majeurs :

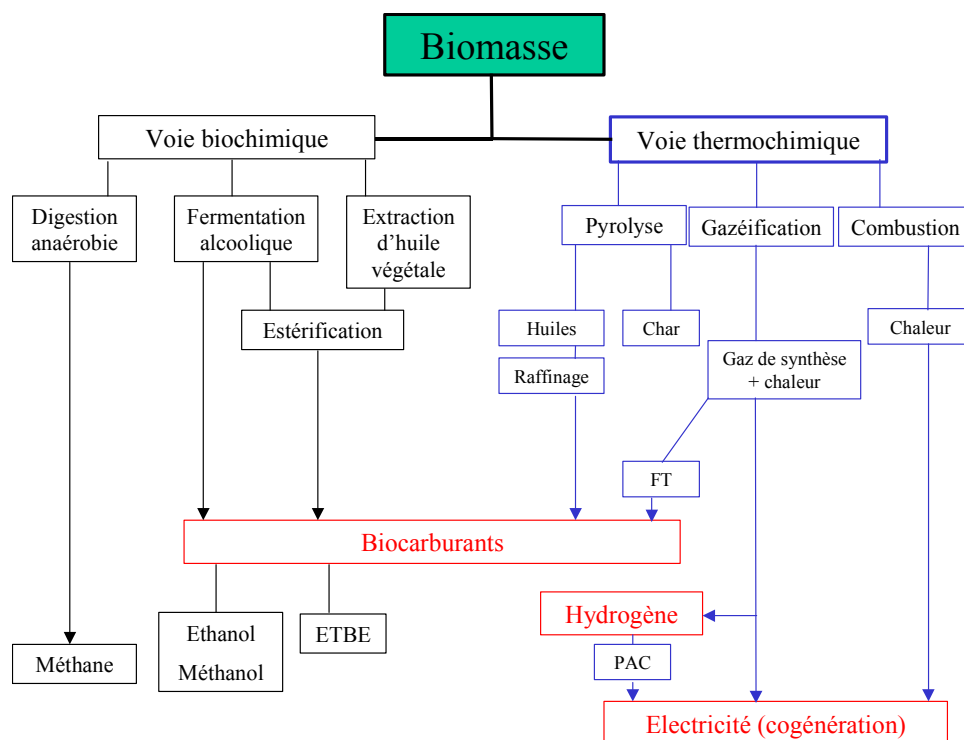
- à productivité égale, la ressource ligno-cellulosique nécessite moins d'intrants fossiles que les cultures annuelles classiques, ce qui conduit à minimiser les impacts environnementaux, comme la pollution des nappes par exemple ;
- la matière première ligno-cellulosique est cultivable dans toutes les régions.

Le projet REGIX (Référentiel unifié, méthodes et expérimentations en vue d'une meilleure évaluation du gisement potentiel en ressources ligno-cellulosiques agricole et forestière pour la bioénergie en France) a été créé en 2005. Il est en cours de réalisation et a pour objectif d'appréhender les savoirs, les méthodes et les techniques concernant les ressources ligno-cellulosiques nécessaires à la filière biocarburant. Les ressources étudiées sont, entre autres, les co-produits secs type paille (céréale à paille, maïs,...), les cultures annuelles classiques récoltées en plante entière, les taillis à courte rotation d'espèces connues (peuplier, eucalyptus,...) et les forêts d'essences variées [INRA06].

3.4 Les différentes filières de conversion énergétique de la biomasse

Comme le montre la Figure I-6, les filières de conversion énergétique de la biomasse reposent essentiellement sur deux familles de procédés de conversion : la voie biochimique et la voie thermochimique.

La voie biochimique a recours à une action microbienne et enzymatique pour dégrader la biomasse. La digestion anaérobie ou encore méthanisation est la transformation de la biomasse en biogaz (méthane et dioxyde de carbone) par une communauté microbienne naturelle complexe présente dans les matières organiques. La méthanisation produit 4 à 5 fois plus d'énergie qu'elle n'en consomme. La fermentation alcoolique des hydrates de carbone par des levures contenues dans la biomasse produit du bio-alcool (utilisé pur ou en mélange dans les essences) et du dioxyde de carbone [Thermya06].

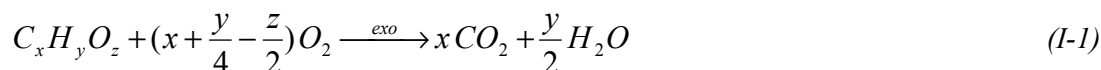


FT : Fischer Tropsch, PAC : pile à combustible, ETBE : Ethyl Tertio Butyl Ether

Figure I-6 : Les différentes filières de valorisation énergétique de la biomasse (selon L. Van de steene, CIRAD Forêts)

La voie thermochimique regroupe plusieurs procédés basés sur le craquage des biomolécules sous l'effet de la chaleur :

- La combustion est une transformation en présence d'oxygène qui, idéalement, décompose de façon complète le matériau initial carboné en CO_2 et H_2O tout en libérant de l'énergie (énergie de combustion). L'agent utilisé est toujours de l'oxygène, principalement puisé dans l'air. Les réactions de combustion sont toujours exothermiques. Quand la réaction est complète, les solides résiduels sont des matériaux inertes (cendres). L'équation I-1 représente la réaction de combustion d'un matériau carboné oxygéné :

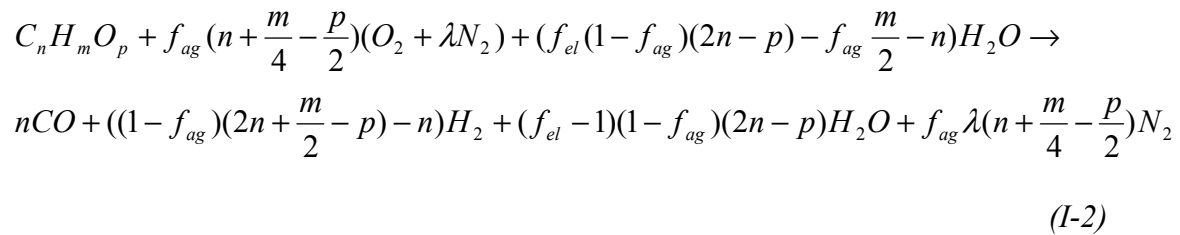


- La pyrolyse est une transformation en l'absence de produits oxydants. Sous l'action de la chaleur, elle décompose la biomasse en trois phases principales dont l'importance relative varie suivant les conditions opératoires :

- une fraction gazeuse non condensable ;
- une fraction gazeuse condensable, elle même séparée en 2 phases : une phase aqueuse et une phase organique, les goudrons ;
- un résidu solide : le char, composé majoritairement de carbone.

- Très souvent, dans la littérature, les auteurs parlent de gazéification de la biomasse. Ce terme englobe la phase de séchage de la biomasse, la pyrolyse, la gazéification du résidu carboné et le reformage des vapeurs (ou gaz) condensables et des gaz de pyrolyse. Nous distinguerons donc la gazéification de la biomasse, qui englobe tous ces phénomènes, de la gazéification du résidu carboné. Ces aspects seront détaillés dans le chapitre 2.

La gazéification de la biomasse peut être représentée de façon simplifiée par l'équation I-2. Cette équation est la réaction complète de gazéification de la biomasse ($C_nH_mO_p$) sous air et sous vapeur, qui permet de produire un gaz de synthèse riche en CO et H_2 ; la production de CO_2 n'est pas considérée ici. Le facteur d'eau f_{el} permet d'ajuster la quantité d'eau à injecter et le facteur d'air f_{ag} permet de doser la quantité introduite du mélange $O_2 + N_2$.



La gazéification du résidu carboné se décrit comme une réaction endothermique entre le carbone et un gaz réactant qui peut être de la vapeur d'eau, du dioxygène ou du dioxyde de carbone. D'un point de vue phénoménologique, elle se rapproche de la combustion. Les équations I-3, I-4 et I-5 représentent respectivement les réactions de gazéification d'un résidu carboné sous vapeur d'eau, sous oxygène et sous dioxyde de carbone:



3.5 Les vecteurs d'énergie

Selon la voie de valorisation énergétique de la biomasse envisagée, plusieurs vecteurs d'énergie peuvent être considérés. Ils sont présentés dans ce paragraphe.

3.5.1 Les gaz de gazéification

Les gaz de gazéification peuvent être valorisés en cogénération, pour la production d'électricité et de chaleur ou bien être brûlés pour entretenir des réactions endothermiques comme la pyrolyse.

Le gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) est particulièrement attractif pour la formation d'hydrocarbures par transformation Fischer Tropsch ou pour l'obtention d'hydrogène pur.

3.5.2 Les solides carbonés (chars) issus des procédés de traitement thermochimique de la biomasse

Le char (ou charbon) produit lors du traitement thermique de la biomasse peut être utilisé en substitution dans les chaudières ou pour la production de carbone activé ou de nanotubes de carbone. Il peut également être gazéifié pour obtenir un gaz de synthèse riche en hydrogène. Dans notre étude, nous ne nous intéresserons pas à la valorisation énergétique du char.

3.5.3 Le biogaz

Issu essentiellement de matières organiques, le biogaz est produit à partir de méthanisation. Il peut être utilisé soit en état, soit après épuration. Ce gaz peut être valorisé sous forme de chaleur ou d'électricité. D'autres utilisations de biogaz sont en développement, comme l'injection dans le réseau de gaz naturel existant (après une mise aux normes) et la production d'un carburant pour véhicules [Thermya06].

3.5.4 Les biocarburants

Ce terme désigne les carburants d'origine agricole. Il s'agit d'un combustible liquide issu de la transformation de matières végétales ou animales non fossiles. Les biocarburants sont connus depuis le début de l'ère automobile et il en existe plusieurs types :

- ceux obtenus à partir d'oléagineux (colza, tournesol) tels que l'huile pure (produit directement par pressurage de la graine) et l'ester méthylique d'huile végétale (EMHV) obtenu après réaction d'estérification de l'huile avec de l'alcool méthylique qui est utilisé comme additif ou co-carburant au diesel pour former du biodiesel [Thermya06]
- ceux obtenus à partir de la fermentation de sucre en alcool. L'alcool peut aussi réagir en raffinerie avec de l'isobutène pour former des éthers qui sont mélangés aux essences.

Ces produits améliorent la combustion et réduisent l'émission de certains gaz à effet de serre. Ils ne contiennent pas de soufre, ce qui permet une évolution technique des systèmes d'injection dans les moteurs tout en réduisant les émissions de SO_x . Les dérivés d'huile végétale contribuent à une meilleure lubrification [Thermya06].

De façon plus générale, le terme « biocarburants » englobe également les carburants liquides obtenus après pyrolyse de la biomasse, également appelés « bio-huiles ». Du fait de leurs teneurs en eau et en oxygène élevées, leur pouvoir calorifique est réduit à moins de la moitié de celui du pétrole. Toutefois, les bio-huiles brûlent sans difficulté dans les chaudières, les fours, les turbines et les moteurs diesels.

3.5.5 L'hydrogène

La molécule d'hydrogène est composée de deux atomes d'hydrogène (H_2). Incolore, inodore, non corrosive, cette molécule est très énergétique : 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'1 kg d'essence (120 MJ/kg contre 45 MJ/kg d'essence).

L'hydrogène est extrêmement abondant sur notre planète. Il est présent dans les molécules d'eau. Or, l'eau couvre 70 % du globe terrestre. On le trouve également dans les hydrocarbures et dans tout organisme vivant, animal ou végétal. C'est pourquoi la biomasse est une source potentielle d'hydrogène. Cependant, isoler H_2 est une opération difficile et coûteuse en énergie.

Le choix des méthodes de production d'hydrogène change selon la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité d'hydrogène exigée et la pureté souhaitée de

l'hydrogène. Les chercheurs et les industriels développent un éventail de processus pour produire l'hydrogène de manière économiquement et écologiquement satisfaisante. Ces processus peuvent être séparés en quatre groupes de technologies [enpc04] :

- les technologies thermochimiques comme le vaporeformage du gaz naturel, l'oxydation partielle, le reformage autotherme, la gazéification du charbon, la pyrolyse et la gazéification de la biomasse ;
- les technologies nucléaires ;
- les technologies électrolytiques : grâce à du courant, l'eau est dissociée en hydrogène et en oxygène ;
- les technologies photolytiques comme le procédé photobiologique (certains microbes photosynthétiques produisent, au cours d'activités métaboliques, de l'hydrogène à partir d'énergie solaire) et la photoélectrolyse. Lors de la photoélectrolyse, la lumière solaire agit sur une cellule photoélectrochimique, qui, immergée dans l'eau, produit des bulles d'hydrogène et d'oxygène.

Comme l'hydrogène est le plus léger des éléments, il occupe, à poids égal, beaucoup plus de volume qu'un autre gaz. Ceci pose certains problèmes de stockage. Il présente également un risque d'inflammabilité et d'explosivité. Cependant, comme il diffuse très vite dans l'air, sa concentration diminue et passe alors très vite sous la limite d'inflammabilité. Pour assurer une utilisation de l'hydrogène en toute sécurité, il faut éviter tout risque de fuite et toute situation confinée.

A la fin du XIX^{ème} siècle, l'hydrogène était employé en tant que combustible dans les lampes. On le trouvait également dans le « gaz de ville » où il était mélangé à de l'oxyde de carbone. Au cours du XX^{ème} siècle, avec l'apparition du gaz naturel et du pétrole, beaucoup moins dangereux à manipuler, l'hydrogène n'a plus été utilisé pour fournir de l'énergie, sauf pour la propulsion des fusées.

Aujourd'hui, un regain d'intérêt est porté à l'hydrogène car il peut, entre autres, permettre la production de chaleur et d'électricité, grâce à la pile à combustible qui transforme directement l'énergie chimique en énergie électrique.

4 Procédés de pyrolyse et de gazéification

Il existe plusieurs types de technologies en pyrolyse et en gazéification. On distingue les procédés associés à des vitesses de chauffage lentes des procédés associés à des vitesses de chauffage rapides.

Les procédés de pyrolyse rapide à basse température sont d'un grand intérêt pour la production d'huiles. Les procédés de gazéification à haute température, associés à des vitesses de chauffage élevées, sont très intéressants pour la production de gaz, valorisables, entre autres, dans un moteur ou une turbine.

Dans cette partie, nous présentons des procédés de pyrolyse et de gazéification associés à des vitesses de chauffage élevées. Nous présentons également des procédés de pyro-gazéification à deux étages.

4.1 *Procédés de pyrolyse rapide*

La pyrolyse rapide nécessite un transfert rapide d'énergie entre la biomasse et le milieu environnant dans un temps caractéristique de l'ordre de la seconde. Pour satisfaire cette contrainte, plusieurs types de réacteurs et de procédés ont été développés. Trois types de moyens de transfert existent [Boissonnet06] :

- chauffage par gaz ou matériau caloporteur : gaz inerte ou vapeur d'eau, billes métalliques, sable, métaux fondus, sels fondus ;
- chauffage direct par contact à la paroi : le transfert de chaleur se fait à travers les parois du réacteur ;
- oxydation partielle : un débit d'oxygène assure une combustion partielle de la biomasse.

Certains procédés utilisent une combinaison de deux systèmes.

Très souvent, on distingue donc :

- les procédés avec caloporteurs comme par exemple le lit fluidisé dense, le lit fluidisé circulant et le cône rotatif
- les procédés sans caloporteur comme le réacteur à flux entraîné (oxydation partielle) et le réacteur cyclone (chauffage paroi).

Le lit fluidisé est constitué d'un ensemble de particules solides (lit inerte ou catalyseur et particules de biomasse) traversé de bas en haut par un gaz dont le débit est tel que le frottement du fluide sur les grains équilibre leur poids. On parle dans ce cas de réacteur à lit fluidisé dense. Au delà d'un certain débit de gaz, on assiste à l'entraînement du lit. Le solide évacué du lit en tête de réacteur peut être séparé du fluide par un cyclone et recyclé à la base. On parle dans ce cas de réacteur à lit fluidisé circulant. Dans ce type de réacteur, les vitesses de chauffage sont très élevées. Cependant, la fluidisation n'est possible qu'avec des particules de petites tailles (2 à 5 mm), ce qui nécessite généralement un broyage préalable de la biomasse.

Le réacteur à flux entraîné n'est pas techniquement viable car le temps de séjour dans le réacteur fonctionnant à 500°C (production d'huiles) ne permet pas de transformer complètement des particules de l'ordre du mm. De plus, la faible granulométrie du solide implique des coûts de préparation importants.

Le cône rotatif et le réacteur cyclone sont difficilement extrapolables à l'échelle industrielle. Nous nous proposons de présenter quelques procédés faisant intervenir ces différentes technologies.

Le procédé BioTherm est un procédé de pyrolyse rapide en réacteur à lit fluidisé appartenant à la société Dynamotive. La Figure I-7 représente le schéma de principe du procédé. La matière première utilisée est essentiellement de la biomasse telle que de la sciure de bois ou de l'écorce et des sous-produits agricoles comme la canne à sucre ou la paille de blé. Dans le réacteur, la matière première est rapidement chauffée entre 450°C et 500°C en absence d'oxygène.

La biomasse est convertie en huiles de pyrolyse (qui sortent du réacteur sous forme de vapeurs), en gaz non condensables et en char. La phase solide est séparée de la phase gazeuse grâce à un cyclone. Le char est récupéré et les gaz sont rapidement refroidis dans une tour par l'intermédiaire d'un liquide de refroidissement. Les huiles de pyrolyse sont collectées dans un réservoir. Les gaz non condensables sont employés dans le réacteur de pyrolyse comme gaz vecteur et comme combustible pour fluidiser et chauffer le lit.

Une installation a démarré en 2005 à West Lorne au Canada. Elle peut traiter 100 t/j de biomasse, produit 70 t/j de bio-huiles, 20 t/j de solide et 10 t/j de gaz non condensables.

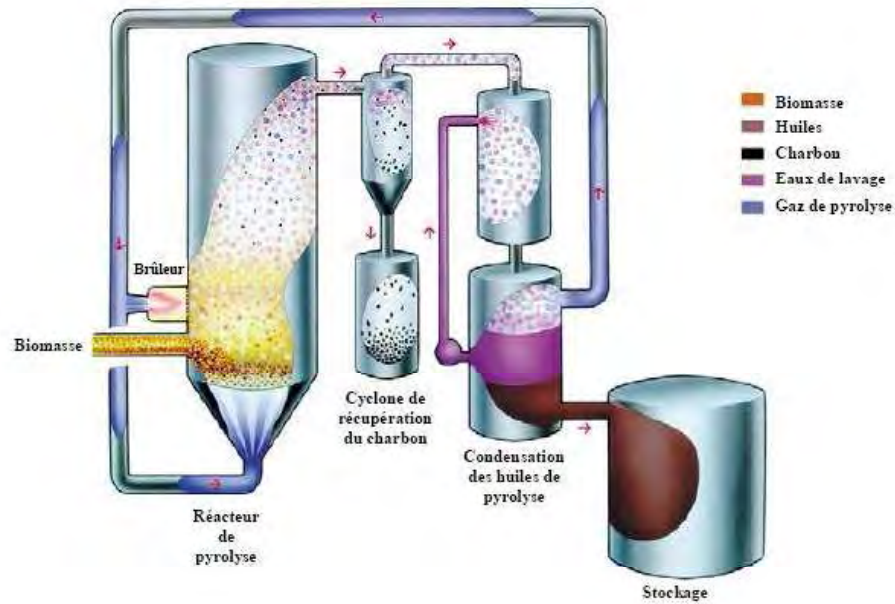


Figure I-7 : Schéma du procédé pilote utilisé par Dynamotive [Dynamotive07]

Le procédé Egemin (Belgique) est un procédé de pyrolyse rapide en flux entraîné. La Figure I-8 présente un schéma du procédé Egemin.

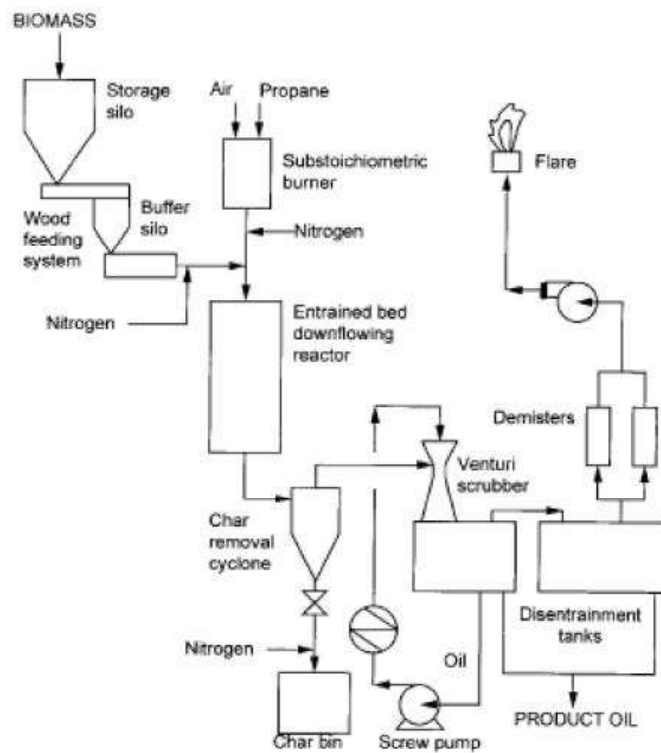


Figure I-8 : Schéma du procédé Egemin [Bridgwater00]

Le gaz vecteur caloporteur est un mélange d'azote, de dioxyde de carbone et de vapeur d'eau. Le temps de séjour est en moyenne de 0,6 s. La température finale est de 490°C. Les vapeurs sont séparées des particules sur cyclone. Les huiles sont condensées dans un laveur venturi alimenté en huiles refroidies sur échangeur à eau ; une séparation finale se fait sur dévésiculeur. Les gaz sont envoyés à la torchère et brûlés.

Le rendement en huile est assez faible et le résidu solide est produit en quantité importante.

Le procédé n'a pas donné des résultats satisfaisants et n'a fonctionné que de fin 1991 à 1993.

Le procédé PyRos (Figure I-9) est un procédé de pyrolyse basé sur un réacteur de pyrolyse cyclonique avec une filtration à chaud des gaz. La température moyenne du procédé varie entre 500 et 600°C. Le temps de séjour des gaz dans le réacteur est de 0,5 à 1 s. Ce type de réacteur permet :

- des taux élevés de transfert thermique
- un faible temps de séjour des gaz
- une possibilité de contrôle du temps de séjour des particules
- la conversion des grosses particules
- la production de gaz filtré.

Une unité pilote de capacité de 30 kg/h, entièrement intégrée avec combustion de charbon/gaz, a été réalisée en Hollande.

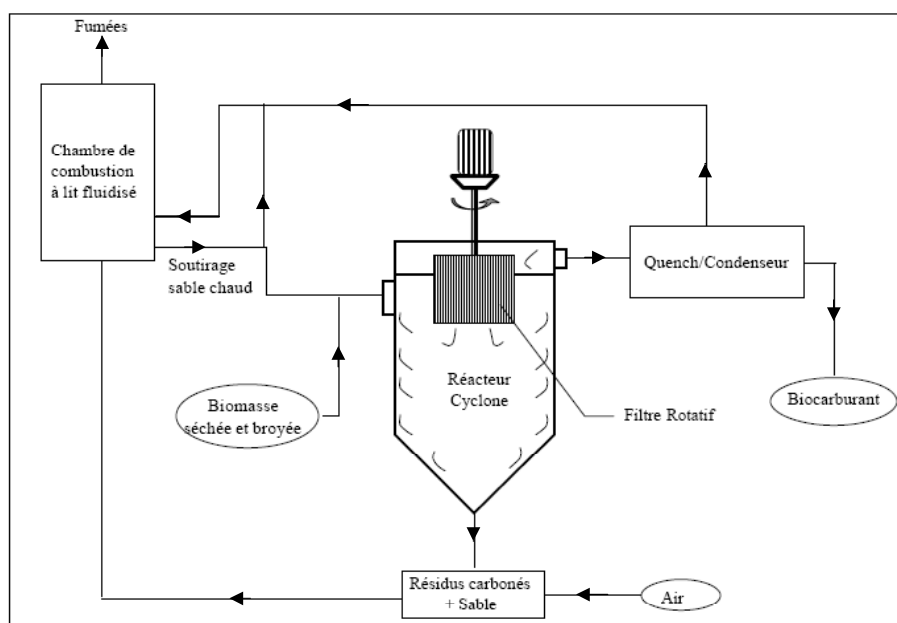


Figure I-9 : Schéma de principe du procédé PyRos [ADEME/PROCEDIS04]

Le procédé BTG est un procédé de pyrolyse rapide (Figure I-10) basé sur un réacteur à cône tournant (300 tr/min). Le réacteur de pyrolyse est intégré dans la partie basse d'un système de circulation de sable chaud d'une chambre de combustion du charbon, à lit fluidisé circulant. Les particules de biomasse à température ambiante et les particules chaudes de sable sont introduites dans le cône et l'effet rotatif du cône permet leur mélange et leur entraînement vers le haut. Dans ce type de réacteur, un chauffage rapide et un court temps de séjour des gaz peuvent être réalisés. Une partie de la charge est brûlée pour fournir la chaleur nécessaire au processus de pyrolyse.

Une unité de 2 tonnes/h a été réalisée à l'échelle commerciale en Malaisie [ADEME/PROCEDIS04].

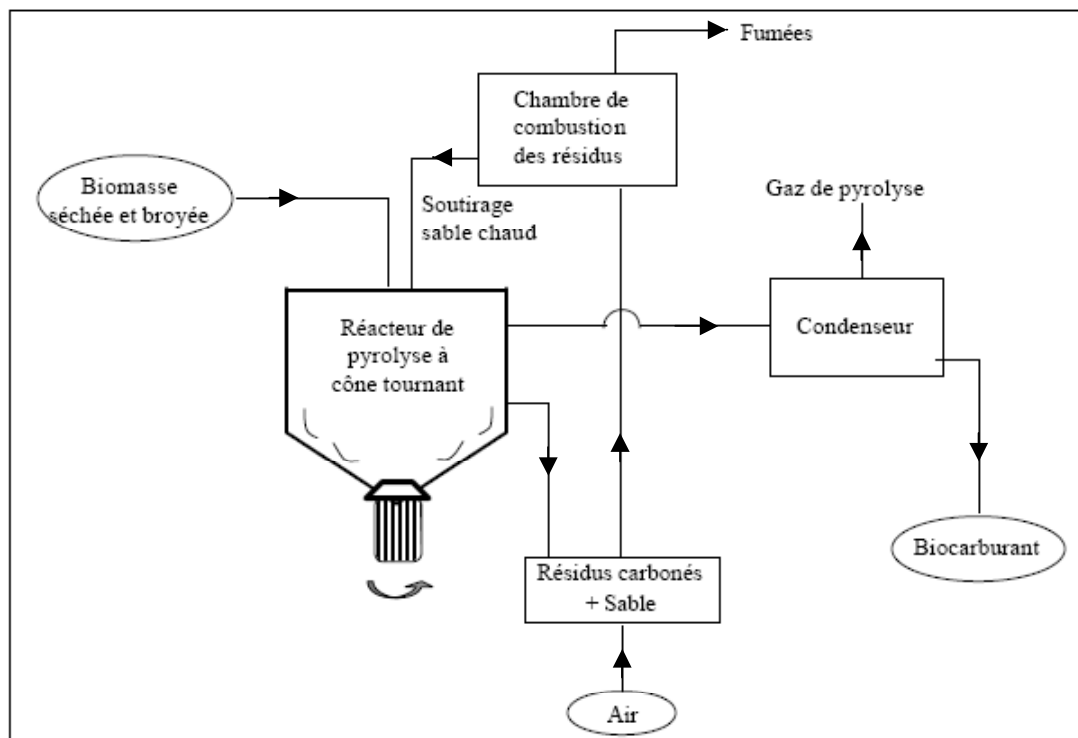


Figure I-10 : Schéma de principe du procédé BTG [ADEME/PROCEDIS04]

4.2 Procédés de gazéification associés à des vitesses de chauffage élevées

Les réacteurs de gazéification associés à des vitesses de chauffage élevées sont très souvent des réacteurs à lit fluidisé ou à flux entraîné. Dans le cas du réacteur à flux entraîné, la vitesse des particules est proche de la vitesse du gaz. Les procédés de gazéification en

réacteur à flux entraîné mettent souvent en jeu des températures élevées (1200-1500°C), si bien que le gaz produit est très propre.

La technologie Biosyn (Figure I-11) est une technologie à lit fluidisé dense. L'alimentation du solide se fait dans un lit fluidisé, habituellement composé de sable de silice ou d'alumine. L'injection d'air ou d'air enrichi en oxygène à travers la grille provoque la mise en suspension du sable, favorisant ainsi les transferts de masse et de chaleur. La quantité d'air utilisée dépend de la composition de la biomasse et correspond en général à 30 % de la quantité nécessaire pour l'oxydation totale et stoechiométrique. Le réacteur peut fonctionner à des températures comprises entre 600 et 900°C. La charge entrante doit être préparée : particules avec une taille inférieure à 5 cm et humidité initiale inférieure à 15-20 %.

Energem a mis en place en 2001 une unité permettant la production électrique d'une puissance de 7 MW. L'usine utilise des résidus non recyclables riches en plastique pour la gazéification. Le gaz est ensuite valorisé en électricité via une série de moteurs à combustion interne développés par la compagnie Jenbacher.

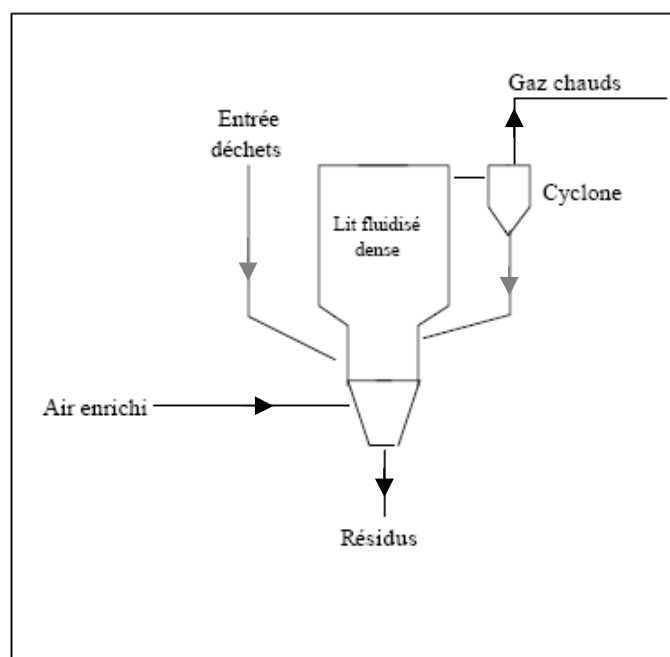


Figure I-11 : Schéma du procédé Biosyn [ADEME/PROCEDIS04]

Le procédé TPS Termiska AB est un procédé de gazéification développé pour l'application biomasse. Ce procédé est basé sur un gazéifieur atmosphérique à lit fluidisé circulant couplé directement à un système de craquage des goudrons (Figure I-12). Le gaz

produit à partir de ce procédé est refroidi et nettoyé dans des équipements conventionnels, pour les alcalins, ammoniac et les poussières et peut alimenter directement des moteurs ou des turbines à gaz.

Plusieurs unités de ce genre existent, comme par exemple les deux gazéificateurs de 15 MWth chacun en Italie (1992) ou l'unité de gazéification de biomasse de 8 MW, combinée à un cycle intégré (IGCC) et dotée d'une unité de craquage de goudrons qui a été mise en place à Selby au Royaume Uni en 2000. Une autre unité similaire de 32 MWe est prévue au Brésil, alimentée par de la canne à sucre.

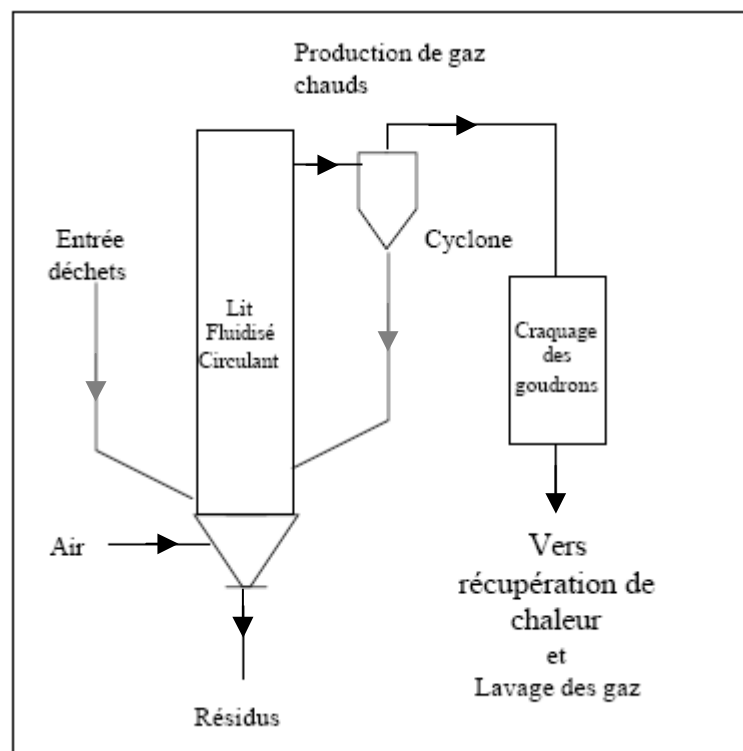


Figure I-12 : Schéma du procédé TPS [ADEME/PROCEDIS04]

Le procédé Shell de gazéification du charbon est basé sur le principe du réacteur à flux entraîné, et utilise le soufflage de l'oxygène pour l'établissement d'un lit entraîné de matière sèche (Figure I-13). La pression de gazéification peut être supérieure à 50 bars. La matière brute est pulvérisée (90 % inférieur à 100 μm) et séchée après être transportée pneumatiquement par de l'azote. La réaction a lieu dans une gamme de température de 1300-1400°C. Les cendres fondues coulent vers le bas du réacteur dans un réservoir d'eau où elles sont vitrifiées. La composition du gaz produit est (en % volumique sur sec) :

- CO : 62,2 %

- H_2 : 31,5 %
- CH_4 : 2,9 %
- CO_2 : 0,8 %
- N_2 : 2,6 %

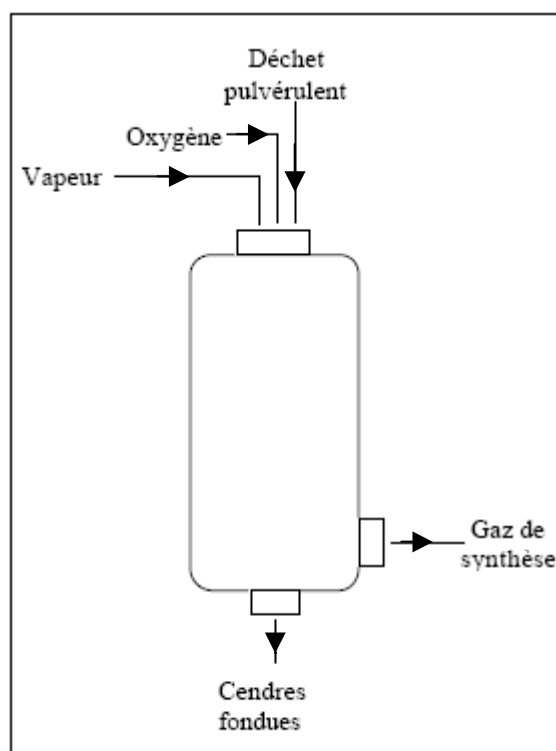


Figure I-13 : Schéma du gazéifieur Shell [ADEME/PROCEDIS04]

Le gazéifieur à double lit (Figure I-14) est constitué d'un premier lit fluidisé avec de la vapeur d'eau où se déroule la gazéification de biomasse et d'un second lit entraîné avec de l'air où se déroule la combustion des résidus carbonés (qui permet de délivrer l'énergie nécessaire aux réactions de gazéification via le matériau du lit entraîné).

L'usine de Güssing en Autriche (Figure I-15), construite en 2000, utilise cette technologie pour la production d'électricité et de chaleur à partir de bois. La composition des gaz en sortie (en % volumique sur sec) est :

CO : 26%

H_2 : 41%

CO_2 : 20%

CH_4 : 10%

C_2H_4 : 3%

Le gaz produit a un pouvoir calorifique de 10-18 MJ/Nm³.

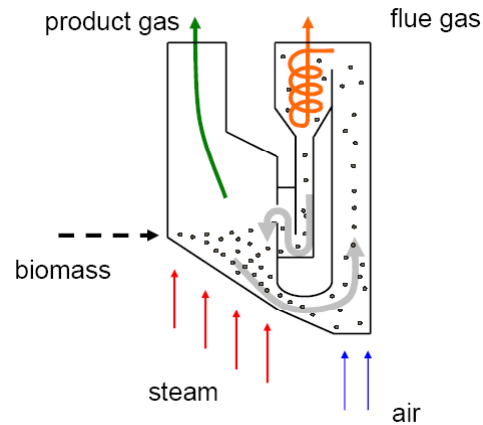


Figure I-14 : Schéma du gazéifieur à double lit [Güssing06]

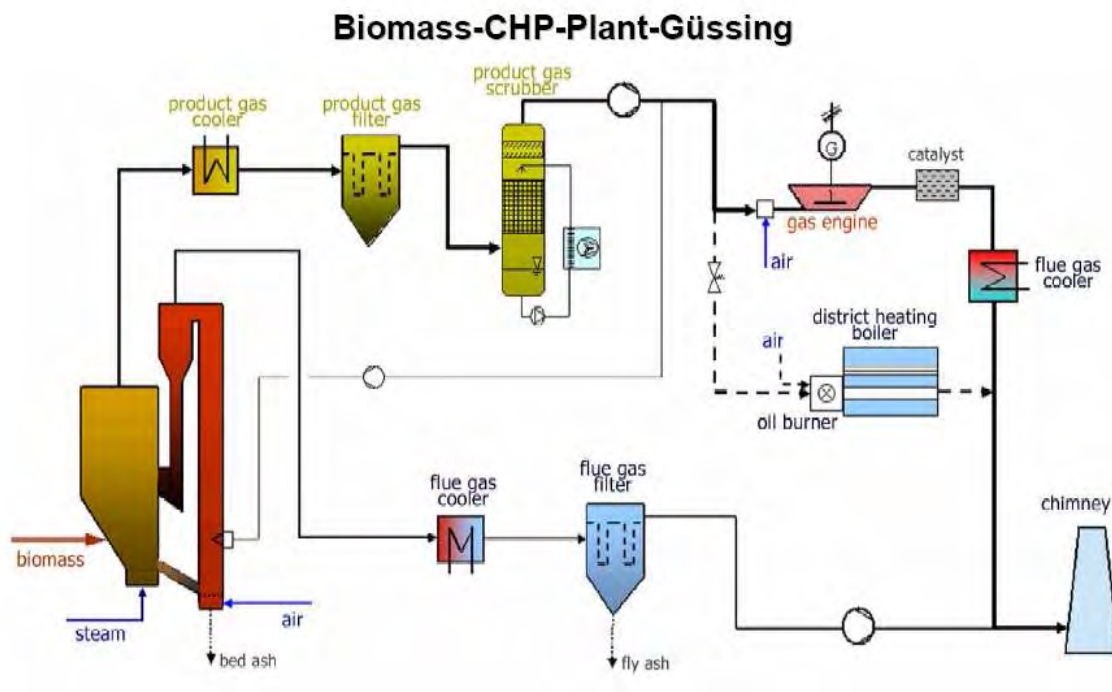


Figure I-15 : Schéma de l'usine de Güssing en Autriche [Güssing06bis]

4.3 Procédés de pyro-gazéification à deux étages

Dans un procédé à deux étages, l'étape de pyrolyse et l'étape de gazéification du char sont réalisées dans deux réacteurs distincts et contrôlés séparément. Le premier réacteur est un réacteur de pyrolyse où la biomasse est séchée puis pyrolysée à une température maîtrisée. Grâce à un apport d'air, les gaz de pyrolyse sont ensuite oxydés, formant ainsi de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone qui permettra la gazéification du char de pyrolyse dans le second réacteur.

Le procédé Thermoselect (Figure I-16) a pour composants principaux :

- un canal dit de « dégazéification » horizontal, chauffé de l'extérieur, où les déchets subissent un compactage à 20 % de leur volume original et subissent également un séchage et une pyrolyse à basse température.
- une chambre de gazéification/vitrification verticale, à haute température, où le charbon fourni en continu par le pyrolyseur est gazéifié par injection d'oxygène pur. Les minéraux sont vitrifiés et récupérés au fond de la chambre. Le gaz produit est récupéré dans la partie supérieure à 1000 – 1200°C. Une composition typique du gaz est (en % volumique) :
 - o CO_2 : 22 %
 - o CO : 39 %
 - o H_2 : 39 %

Trois unités de ce genre de 300 t/jour existent en Allemagne depuis 1999 et 4 unités de 150 t/jour et 70 t/jour existent au Japon.

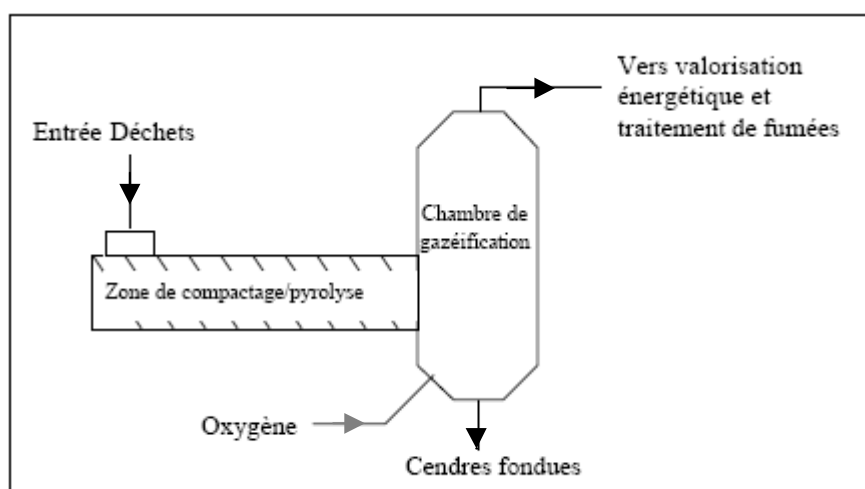


Figure I-16 : Schéma du procédé Thermoselect [ADEME/PROCEDIS04]

Le procédé PKA (Figure I-17) est basé sur une gazéification à double étage : un premier étage de pyrolyse à basse température, dans un four tournant à double enveloppe et un deuxième étage où est effectuée la gazéification dans deux chambres séparées :

- une chambre de craquage des gaz de pyrolyse, fonctionnant à 1000°C

- une chambre de gazéification à l'oxygène à haute température (1500°C) où est effectuée la gazéification du résidu carboné issu de l'étape de pyrolyse ainsi que la fusion des cendres.

Après traitement, les gaz issus de ces deux chambres sont généralement utilisés dans des moteurs à gaz ou de petites unités de cogénération. Une proportion de ce gaz sert également à l'alimentation de la double enveloppe du pyrolyseur.

Toshiba est détenteur d'une licence du procédé PKA. Une unité de 24 000 t/an d'ordures ménagères existe depuis 1999 en Allemagne [ADEME/PROCEDIS04].

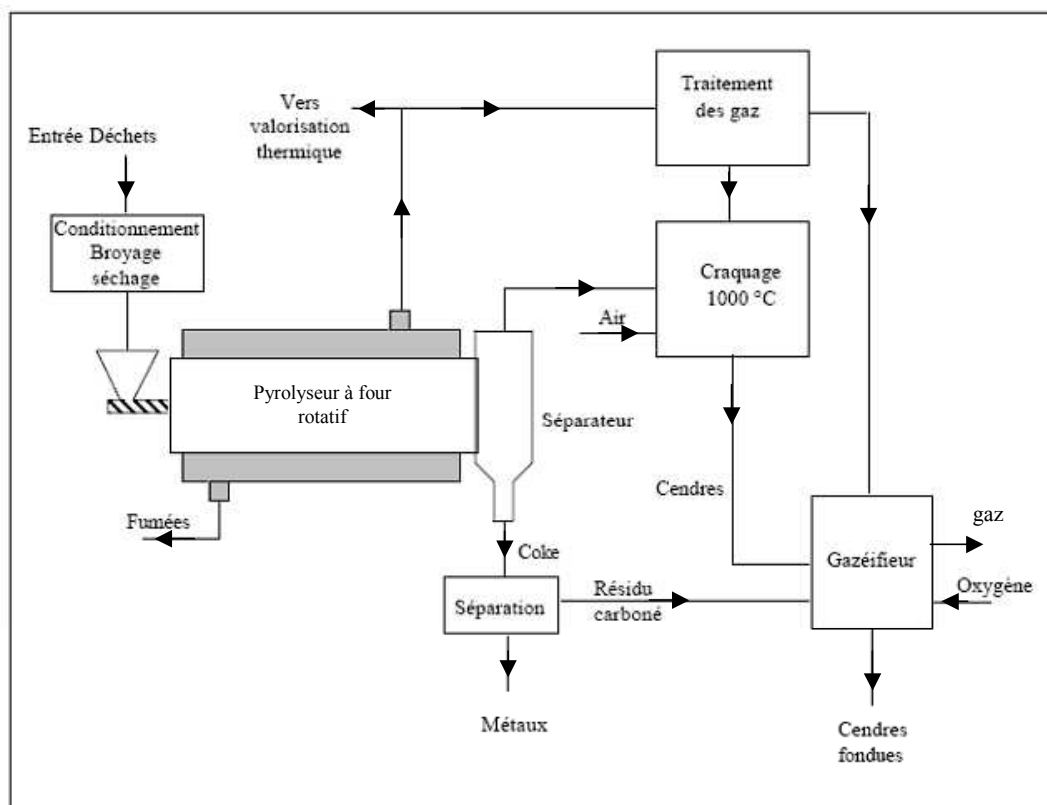


Figure I-17 : Schéma du procédé PKA [ADEME/PROCEDIS04]

5 Conclusions

Face à une diminution des réserves de pétrole et à une pollution sans cesse croissante, nombreux sont les pays à proposer des politiques énergétiques reposant sur le développement des énergies renouvelables. Dans ce contexte, la biomasse se révèle être une candidate sérieuse car :

- ses gisements sont nombreux et variés ; tous les pays peuvent avoir recours à la biomasse comme source d'énergie ;
- ses filières de conversion énergétique (biochimiques ou thermochimiques) ainsi que les vecteurs d'énergie associés (carburants liquides, chaleur, électricité) sont nombreux ;
- son utilisation comme source d'énergie participe au cycle naturel du carbone.

Notre étude se situe dans le domaine de la valorisation thermochimique de la biomasse par pyrolyse et gazéification.

De nombreux procédés industriels de pyrolyse et de gazéification peuvent être utilisés pour la valorisation énergétique de la biomasse. Nous en avons présenté quelques uns dans ce chapitre. Cependant, selon le type de réacteur, les conditions opératoires et la biomasse utilisée, les produits obtenus à l'issue du traitement thermique sont sensiblement différents.

Le chapitre suivant sera consacré à un état de l'art plus approfondi sur la pyrolyse et la gazéification de la biomasse.

CHAPITRE II

LA PYROLYSE ET LA GAZEIFICATION :

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Introduction

La conversion thermochimique de la biomasse est une voie prometteuse de valorisation énergétique, notamment par le biais de la production d'un gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$. Celui-ci peut en effet être utilisé en combustion dans des cycles combinés mais aussi en synthèse catalytique pour obtenir des combustibles hydrocarbonés ou pour l'alimentation des piles à combustible en hydrogène. La pyrolyse et la gazéification sont deux étapes nécessaires à l'obtention de ce gaz de synthèse.

Dans ce chapitre, nous nous intéresserons dans un premier temps à la pyrolyse de la biomasse. Après avoir étudié l'influence des principaux paramètres opératoires sur la formation des produits, nous nous intéresserons aux schémas réactionnels utilisés par différents auteurs pour décrire les réactions de pyrolyse. Ces schémas décrivent, de façon très simplifiée, les phénomènes complexes se déroulant lors de la pyrolyse.

Dans un second temps, nous nous intéresserons à la gazéification de la biomasse. Après avoir détaillé les différentes étapes de la gazéification, nous étudierons l'influence des principaux paramètres opératoires sur la formation des produits de gazéification.

Enfin, une dernière partie sera consacrée à un état de l'art sur l'influence de la composition de la biomasse sur les produits de pyrolyse et de gazéification. En effet, outre les conditions opératoires, il est connu que la composition de la biomasse joue un rôle important dans la distribution et la nature des produits de pyrolyse et de gazéification.

2 La pyrolyse

2.1 Définitions et généralités

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la pyrolyse est un craquage thermique en l'absence de produits oxydants.

Il n'est pas rare que certaines personnes distinguent deux étapes dans la pyrolyse [Lédé02] :

- la pyrolyse primaire qui provoque la décomposition du solide uniquement en gaz non condensables, en vapeurs condensables et en char ;
- la pyrolyse secondaire qui fait intervenir des réactions homogènes (par exemple,

craquage et repolymérisation des gaz et des vapeurs condensables de la pyrolyse primaire) et hétérogènes (par exemple, réactions « gaz-char »).

Dans la suite de cette étude, le terme « pyrolyse » englobe ces deux étapes. La Figure II-1 présente un schéma simplifié de la pyrolyse (pyrolyse primaire + pyrolyse secondaire).

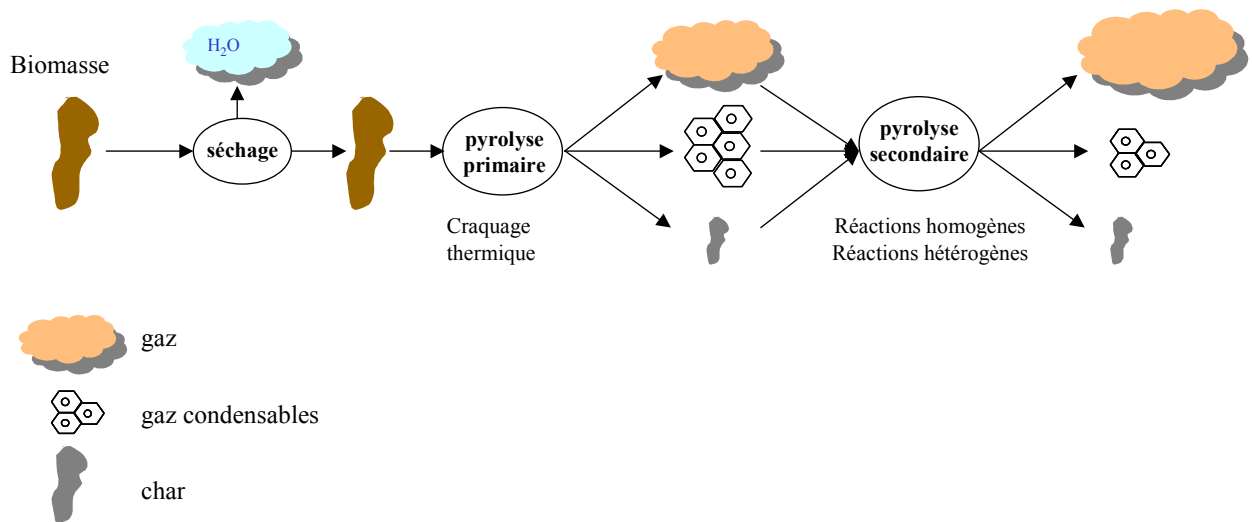


Figure II-1 : Schéma simplifié de la pyrolyse

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la pyrolyse diffèrent en fonction des conditions opératoires, en particulier de la température et de la vitesse de chauffage.

La vitesse de chauffage est une expression qui prend en compte la température et le temps de séjour ($\beta = \frac{dT}{dt}$).

On distingue généralement trois grands types de pyrolyse [Demirbas04] :

- **la pyrolyse conventionnelle** (ou lente), généralement réalisée à des températures comprises entre 550 et 950 K, avec des vitesses de chauffage comprises entre 0,1 et 1 K/s.
- **la pyrolyse rapide**, généralement réalisée à des températures comprises entre 850 et 1250 K, avec des vitesses de chauffage comprises entre 10 et 200 K/s.
- **la pyrolyse flash**, généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1300 K, avec des vitesses de chauffage supérieures à 1000 K/s.

La Figure II-2 représente l'influence de la vitesse de chauffage sur la teneur en gaz, vapeurs condensables et char, et ce pour les deux températures de 773 K et 1273 K.

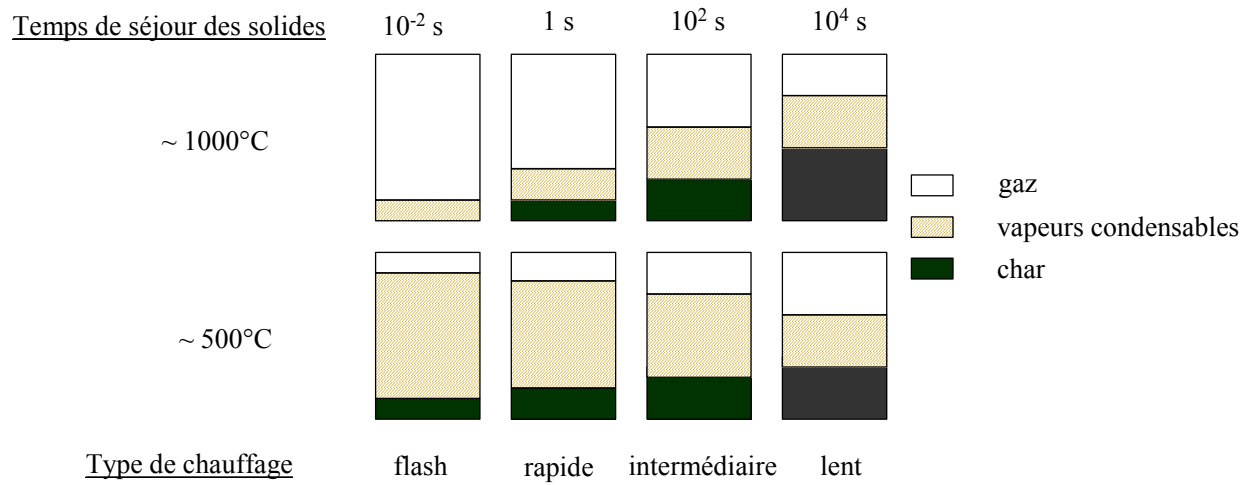


Figure II-2 : Influence de la vitesse de chauffage sur la teneur en gaz, vapeurs condensables et char en fonction de la température [Deglise04].

La pyrolyse rapide est réalisée à basse température (de l'ordre 823 K) dans le but de produire des quantités maximales de vapeurs condensables.

La pyrolyse rapide à haute température présente un grand intérêt lorsqu'on s'intéresse aux procédés de gazéification de type lit fluidisé, dans lesquels la température est de l'ordre de 1173 K et la vitesse de chauffage est élevée. Elle permet également de maximiser les quantités de gaz qui, après reformage, pourront former un gaz de synthèse valorisable par plusieurs filières énergétiques.

Dans le cadre de nos travaux, la production de gaz est à favoriser. Par conséquent, dans la partie suivante, nous ne nous intéresserons qu'à la pyrolyse rapide et à la pyrolyse flash de biomasse. Nous ne distinguerons pas la pyrolyse flash de la pyrolyse rapide et considérerons que nous sommes dans des conditions de vitesse de chauffage élevée dans les deux cas.

2.2 Influence des paramètres opératoires sur les produits de la pyrolyse rapide

Dans cette partie, nous nous proposons d'étudier l'influence de trois principaux paramètres opératoires que sont la température, la vitesse de chauffage et la taille des particules sur la formation des produits de la pyrolyse rapide.

2.2.1 Les produits de la pyrolyse rapide

Comme nous l'avons vu précédemment, la biomasse se décompose en trois phases sous l'action de la chaleur :

- La phase condensable qui contient des huiles composées d'eau, de plusieurs espèces organiques et de plusieurs espèces inorganiques.

Les espèces inorganiques sont présentes sous plusieurs formes. Elles sont essentiellement composées de Ca, Si, K, Fe, Na, S, N, P, Mg et de métaux lourds [Goyal06]

Les espèces organiques, souvent appelées « goudrons », sont essentiellement des aromatiques et des hydrocarbures polyaromatiques (masse molaire comprise entre 78 et 300 g/mol).

On peut distinguer 5 classes de goudrons [Devi04, OLGA07] :

- o Classe 1 : Indétectables en chromatographie gazeuse
- o Classe 2 : Hétérocycles
- o Classe 3 : Aromatiques légers
- o Classe 4 : Polyaromatiques légers
- o Classe 5 : Polyaromatiques lourds

Les goudrons de la classe 2 présentent des problèmes dus à leur grande solubilité dans l'eau (déchets dans l'eau). Ils condensent à faible concentration, tout comme ceux de la classe 1 et de la classe 5.

La classe 4 est constituée de goudrons difficiles à éliminer, même avec un traitement catalytique. A faibles températures, les goudrons de la classe 4 contribuent à 80 % des goudrons totaux contre 90 % en augmentant la température.

Les goudrons de la classe 3 présentent peu de problèmes car ils condensent seulement à forte concentration [Devi05].

Le naphtalène, souvent utilisé pour représenter les goudrons formés à partir de biomasse, fait partie de la quatrième classe.

- La phase gazeuse qui comprend essentiellement H_2O , CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2 et d'autres hydrocarbures plus lourds [Dupont06].

- Le solide (char) qui contient essentiellement du carbone avec de faibles quantités d'hydrogène et d'oxygène. Il contient également des espèces inorganiques.

2.2.2 Influence de la température

Lorsque la température augmente :

- la quantité de gaz formée augmente. En effet, l'augmentation de température favorise le craquage des vapeurs condensables et donc la formation de gaz [Demirbas02, Corella88].
 - o la quantité d'hydrogène formée augmente du fait du craquage des hydrocarbures dans la phase gazeuse [Zanzi02, Li04, Bitowft89, Corella88].
 - o la quantité d'hydrocarbures formée diminue. A des températures de 1873-2073 K, aucun hydrocarbure en C₂ ou C₃ n'est analysé [Corella88].
 - o la quantité de CO formée augmente [Zanzi02, Corella88].
 - o le rapport H₂ / CO augmente [Li04].
 - o la quantité de CO₂ formée diminue [Zanzi02, Corella88].
 - o la quantité de CH₄ formée diminue [Corella88]
- la quantité de gaz condensables formée diminue.
- la quantité de char formée diminue
 - o les pourcentages de H et de O contenus dans ce char diminuent.
 - o le pourcentage de C contenu dans le char augmente [Demirbas02].
 - o La porosité du char augmente du fait de la dévolatilisation intense à haute température [Zanzi02].

2.2.3 Influence de la vitesse de chauffage

Comme nous l'avons vu précédemment, à basse température (jusqu'à 773 K environ), lorsque la vitesse de chauffage augmente, le rendement :

- en gaz diminue ;
- en gaz condensables augmente ;
- en char diminue.

A haute température, lorsque la vitesse de chauffage augmente, le rendement :

- en gaz augmente : une vitesse de chauffage élevée entraîne une formation rapide des gaz, et donc une augmentation rapide de la pression à l'intérieur de la particule et une expulsion brutale des gaz produits ;
- en gaz condensables diminue ;
- en char diminue.

Dans leurs travaux sur la pyrolyse rapide de biomasse (entre 773 K et 1073 K), Li et al. expliquent que les rendements faibles en char et en gaz condensables d'une part, ainsi que le rendement élevé en gaz riche en H_2 d'autre part, obtenus à haute température (1073 K), peuvent être attribués à deux réactions :

- la gazéification du char
- le reformage à la vapeur d'eau des produits de pyrolyse intermédiaires. En effet, dans des conditions de pyrolyse rapide, il est possible que la phase de séchage et la phase de pyrolyse se produisent simultanément. La vapeur d'eau produite peut alors réagir avec les produits de pyrolyse intermédiaires [Li04].

Une autre hypothèse est donnée par Zanzi et al. pour la production de char en faibles quantités lorsque la vitesse de chauffage est élevée. Ils ont pyrolysé différentes biomasses et un charbon dans un four à chute et ont montré que la vitesse de chauffage avait un effet important sur la distribution des produits de pyrolyse. La différence observée au niveau des quantités de char formées par les biomasses et le charbon est essentiellement attribuée à la cellulose contenue dans la biomasse. En effet, la déshydratation de la cellulose en cellulose anhydre, composé intermédiaire responsable des rendements élevés en char, se déroule à des températures inférieures à 573 K. Au delà de cette température, ce sont les produits volatils qui sont formés en majorité. Lorsque la vitesse de chauffage est très grande, le temps de séjour de la biomasse à des températures inférieures à 573 K est très faible et la déshydratation de la cellulose n'a pas lieu. Peu de cellulose anhydre est formée et par conséquent, peu de char est formé. Par contre, ces conditions de vitesse de chauffage élevée favorisent la formation de char présentant une grande porosité et une grande réactivité [Zanzi96].

2.2.4 Influence de la taille des particules

Plusieurs régimes de pyrolyse sont à considérer selon la taille des particules et la température. Dans ses travaux sur la vapogazéification de la biomasse, Dupont détermine les limites entre les régimes de pyrolyse en fonction de la température et de la taille des particules.

La Figure II-3 représente les régimes de pyrolyse en fonction de la température et de la taille des particules. Les limites ne sont pas des traits mais d'épaisses zones hachurées car elles prennent en compte des incertitudes. Elle montre que la réaction chimique de pyrolyse est limitante pour des particules inférieures à 0,1 mm entre 973 et 1100 K. Dans ce cas, on se trouve donc en régime intrinsèque.

Entre 1173 et 1323 K et pour des particules comprises entre 0,1 mm et 1 mm, on se trouve dans une situation intermédiaire, appelée régime de transition, qui n'est ni un régime chimique, ni un régime thermique.

Pour des particules de plusieurs millimètres, on se trouve en régime thermique, avec des limitations par les transferts de chaleur internes [Dupont06].

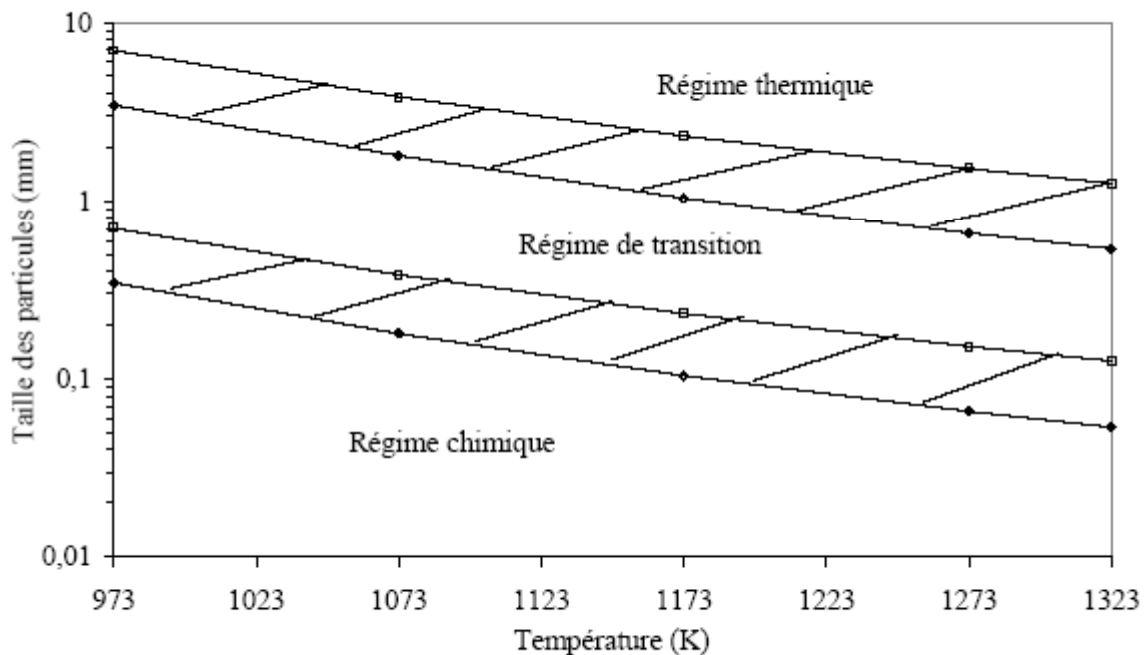


Figure II-3 : Régimes de pyrolyse en fonction de la température et de la taille des particules [Dupont06]

Durant nos travaux, nous avons réalisé des expériences de pyrolyse à 1223 K avec des particules de 100 μm , de 1 mm, de 10 mm et de 20 mm.

D'après la Figure II-3, pour des particules d'environ 100 μm , nous sommes en régime intrinsèque. Pour des particules de 1 mm, nous sommes en régime de transition et pour des particules de 10 mm et 20 mm, nous sommes en régime thermique.

Toutefois, Dupont signale que les résultats donnés sur la Figure II-3 peuvent manquer de fiabilité. Nous ne les présentons qu'à titre indicatif.

Pour comparaison, Wei et al. ont étudié l'effet de la taille des particules (de 0,10 mm à 1,2 mm) sur la formation des produits de la pyrolyse rapide de sciure de pin et de noyaux d'abricot à 1073 K. Les transferts de masse et de chaleur ont peu d'influence sur la formation des produits de la pyrolyse dans le cas de particules dont le diamètre est inférieur à 0,20 mm. Ceci est en accord avec les résultats de la Figure II-3. Par contre, pour les particules de diamètre supérieur à 0,20 mm, la pyrolyse est principalement contrôlée par les transferts de masse et de chaleur au sein de la particule [Wei06]. Ceci est en désaccord avec les résultats de la Figure II-3 qui indiquent un régime de transition, et non un régime thermique, pour des particules dont le diamètre est compris entre 0,2 et 1,2 mm.

Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux concernant l'influence de la taille des particules sur la formation des produits de pyrolyse. Ces travaux sont généralement réalisés avec des particules dont la taille est comprise entre 0,1 et 2 mm. Les résultats montrent que plus la taille des particules est petite :

- plus le rendement en gaz augmente [Zanzi02], [Li04], [Corella88]
 - o plus le rendement en H_2 et CO augmente
 - o plus la quantité de gaz de synthèse $\text{CO} + \text{H}_2$ augmente
 - o plus le rapport molaire H_2/CO est grand [Li04]
 - o plus le rendement en CO_2 diminue [Wei06]
 - o plus le rendement en hydrocarbures diminue. En effet, les gaz sont vite expulsés d'une petite particule et par conséquent, leur temps de séjour dans le réacteur est plus élevé. Les réactions de craquage ont le temps de s'opérer [Zanzi02]
- plus les rendements en gaz condensables et en char diminuent [Li04]

On trouve peu de travaux sur la pyrolyse de particules centimétriques. Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous étudierons l'influence de la taille des particules (de 100 μm à 20 mm de diamètre) sur la formation de gaz et de char lors de la pyrolyse.

Ce que l'on peut dire de manière générale, c'est que lorsque la taille des particules augmente :

- la vitesse de chauffage de la particule diminue car il apparaît des gradients de température au sein de la particule ;
- certaines réactions, comme le craquage des vapeurs condensables, sont favorisées au sein de la particule .

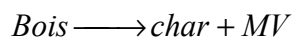
2.3 Schémas réactionnels de pyrolyse

Nous venons de voir que les réactions se déroulant lors de la pyrolyse de la biomasse dépendent des conditions opératoires comme la température et la vitesse de chauffage, mais également de la taille des particules utilisées. Par conséquent, les schémas réactionnels trouvés dans la littérature, qui ont pour objectif d'expliquer ces réactions, sont divers et variés. La biomasse étant un mélange complexe de polymères, sa dégradation thermique suit un ensemble complexe de réactions parallèles et/ou en série qu'on ne sait pas décrire de façon correcte à ce jour.

Deux approches simplifiées sont généralement proposées pour expliquer les phénomènes se déroulant lors de la pyrolyse : la première considère la biomasse comme un seul élément homogène ; la seconde prend en compte la contribution de chacun des composés de cette biomasse : cellulose, hémicellulose et lignine. Une troisième approche selon laquelle la décomposition du solide est décrite en terme de groupements fonctionnels peut également être envisagée.

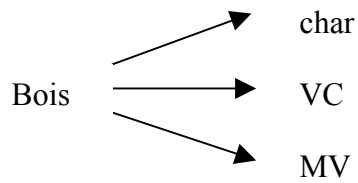
2.3.1 Décomposition de la biomasse comme un seul élément homogène

De manière générale, la pyrolyse du bois et de ses composants est fréquemment décrite par une réaction unique :

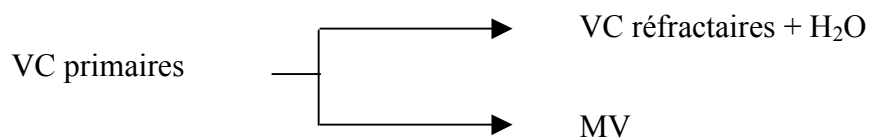


avec *MV* : matières volatiles

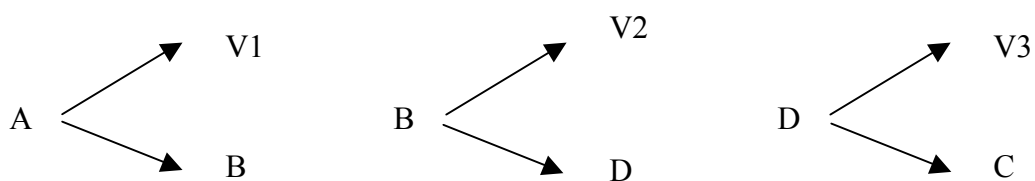
Certains auteurs proposent des schémas réactionnels en une seule étape produisant char, vapeurs condensables (VC) et matières volatiles mais de façon compétitive :



La présence de réactions secondaires, comme les réactions secondaires faisant intervenir les vapeurs condensables primaires, peut être représentée par un schéma réactionnel supplémentaire [Antal83] :



On trouve également des mécanismes à plusieurs étapes. Les produits issus de la première étape de pyrolyse se décomposent en produits secondaires. Pour un cas avec trois pseudo-composés, on a :



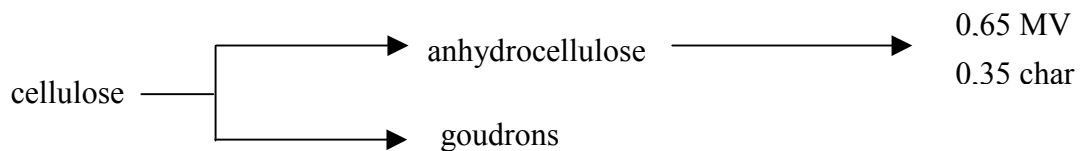
où A est la biomasse, B et D sont des produits solides intermédiaires, V_1 , V_2 et V_3 sont trois classes de matières volatiles générées et C est le char.

Di Blasi classe les différents mécanismes proposés dans la littérature pour décrire la pyrolyse du bois en fonction du nombre d'étapes [Di Blasi01b].

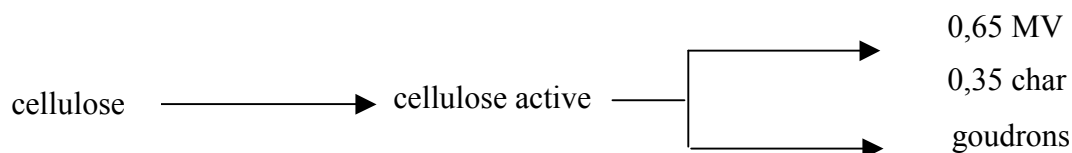
2.3.2 Décomposition de la biomasse en fonction de ses constituants

Une autre approche consiste à prédire le comportement pyrolytique de la biomasse à partir de ses principaux constituants. Plusieurs auteurs ont modélisé la décomposition thermique du bois par des réactions indépendantes représentant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ils se sont pour cela appuyés sur les nombreux travaux menés sur la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (en particuliers sur la cellulose).

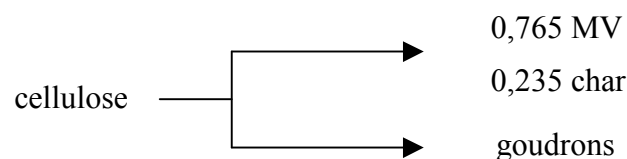
* La cellulose a une structure bien caractérisée, ce qui en fait un matériau idéal pour étudier la pyrolyse de la biomasse. De nombreux schémas réactionnels ont été proposés par différents auteurs. Certains auteurs ont considéré des chemins multi-réactionnels, comme Broido et Weinstein [Broido71] :



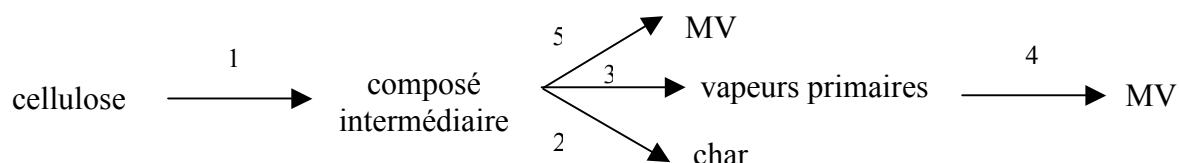
Ce schéma a ensuite été modifié par Shafizadeh et al. pour faire apparaître un nouveau composé intermédiaire : la cellulose active. Ils ont proposé le schéma réactionnel suivant [Shafizadeh79] :



Ces observations ont abouti progressivement à l'élimination des étapes intermédiaires pour donner le mécanisme suivant, proposé par Broido-Shafizadeh et modifié par Varhegyi et al. [Varhegyi94] :



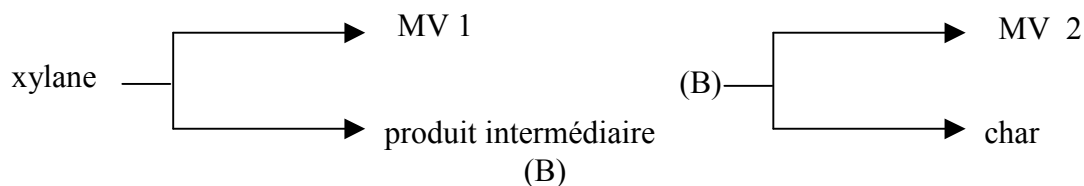
Les travaux de Boutin et Lédé [Boutin98, Boutin02, Lédé02] ont mis en évidence la formation d'un composé intermédiaire lors de la pyrolyse de la cellulose dans un four à image (pyrolyse flash avec une vitesse de chauffage initiale estimée à 1600 K s^{-1}). Cette espèce est soluble dans l'eau, contrairement à la cellulose. Un modèle plus complet de modélisation des processus primaires de décomposition de la cellulose basé sur le schéma de Broido Shafizadeh a donc été proposé [Broust03] :



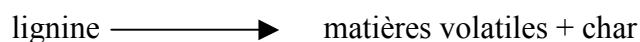
Les étapes 1,2,3 et 5 sont intra-particulaires ; l'étape 4 se déroule en phase homogène gazeuse une fois que les produits ont diffusé à travers les pores de char. On ne peut pas exclure que 4 ait aussi lieu pendant ce transport (craquage thermique et/ou catalytique des vapeurs au contact du char chaud). L'étape 5 de formation des gaz directement issus du composé intermédiaire est proposée, entre autres, par Lédé et al [Lédé02] pour justifier la formation de gaz lorsque la biomasse est pyrolysée sous haut flux.

* Comparativement à la cellulose, peu d'études ont été menées sur la pyrolyse de l'hémicellulose. Comme pour les autres composés, le schéma mono-réactionnel d'ordre 1 est souvent employé. Di Blasi et al. ont proposé un schéma en deux étapes représenté par quatre réactions indépendantes :

- une première réaction rapide ($< 573 \text{ K}$) aboutissant à la formation de matières volatiles et d'un solide intermédiaire de manière compétitive,
- une deuxième réaction plus lente se produisant à des températures supérieures à 573 K et donnant du charbon et du gaz à partir du produit intermédiaire.



* Concernant les lignines, leur mécanisme de dégradation est souvent décrit par une réaction unique :



La séparation des lignines est rendue difficile par leur étroite association avec d'autres composés dans les parois cellulaires. Elles sont, pour la plupart des cas, dégradées ou modifiées et de ce fait, l'étude cinétique ne correspond pas à celle de la lignine présente dans la biomasse d'origine.

2.3.3 Décomposition de la biomasse en groupements fonctionnels

Plusieurs auteurs ont envisagé la décomposition de la biomasse en groupements fonctionnels (groupement éther, groupement méthyl,...) en intégrant dans leur modèle des lois qui décrivent la manière dont se rompent les liaisons chimiques pour donner les différents produits de pyrolyse. C'est le cas du modèle CPD développé par Grant et Fletcher, du modèle « Flashchain » proposé par Niksa [Niksa91] ou encore de celui dit FG-DVC (Functional Group-Depolymerization Vaporization Crosslinking), conçu par l'équipe de Solomon [Solomon93].

Ces modèles structuraux supposent de connaître précisément la structure macromoléculaire du matériau initial. Ils ont été mis en œuvre avec succès pour simuler la pyrolyse du charbon.

Nous ne présenterons ici que le modèle FG-DVC, qui est le modèle le plus utilisé.

Le modèle FG-DVC combine deux sous modèles pour prédire le comportement de la pyrolyse primaire [Solomon88], [Solomon92] :

- le modèle FG qui décrit l'évolution des gaz et les changements au niveau de la composition des groupes fonctionnels dans le char et les goudrons
- le modèle DVC qui décrit les rendements, la masse moléculaire et certaines propriétés des vapeurs condensables et du char.

Dans le but d'améliorer le modèle et de le rendre applicable dans le cas de réactions secondaires de pyrolyse, Serio et al. ont intégré deux sous modèles supplémentaires de réactions secondaires [Serio87] :

- le modèle de craquage des hydrocarbures qui décrit le craquage des paraffines et des oléfines pour former des espèces gazeuses légères

- le modèle d'équilibre qui décrit le comportement des espèces gazeuses contenant de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone à haute température.

Le sous-modèle FG est le plus employé pour prédire la dévolatilisation du charbon. Ses principales caractéristiques sont les suivantes:

- Tous les charbons peuvent être caractérisés par un ensemble de groupes fonctionnels et diffèrent par la concentration de ces différents groupes. Dix neuf groupes fonctionnels ont été choisis par Solomon et Serio et al. pour représenter les structures des charbons [Serio87], [Solomon88].
- Le nombre de groupes fonctionnels correspondant à chaque espèce gazeuse individuelle est déterminé par thermogravimétrie couplée à un Spectromètre Infrarouge à Transformé de Fourier
- Les réactions du charbon sont représentées par un ensemble de réactions de groupes fonctionnels supposés ne pas interagir entre eux.

Le modèle FG a été validé sous différentes conditions opératoires et permet de prédire correctement la distribution des produits de pyrolyse primaire du charbon.

Ce modèle, tout comme les modèles « Flaschain » et CPD, a été modifié par certains auteurs dans le but d'être appliqué à la biomasse. Toutefois, le manque de données expérimentales ainsi que la diversité de la biomasse sont des sources d'erreurs et de difficultés rencontrées lors de la modélisation de la décomposition thermique de la biomasse par cette approche structurale.

3 La gazéification

3.1 Définitions et généralités

La définition de la gazéification a déjà été donnée dans le chapitre précédent. Tout au long de ces travaux, le terme « gazéification » englobera la phase de séchage de la biomasse, la pyrolyse, la gazéification du résidu carboné et le reformage des gaz et des vapeurs condensables de pyrolyse. La Figure II-4 présente un schéma simplifié de la gazéification à la vapeur d'eau.

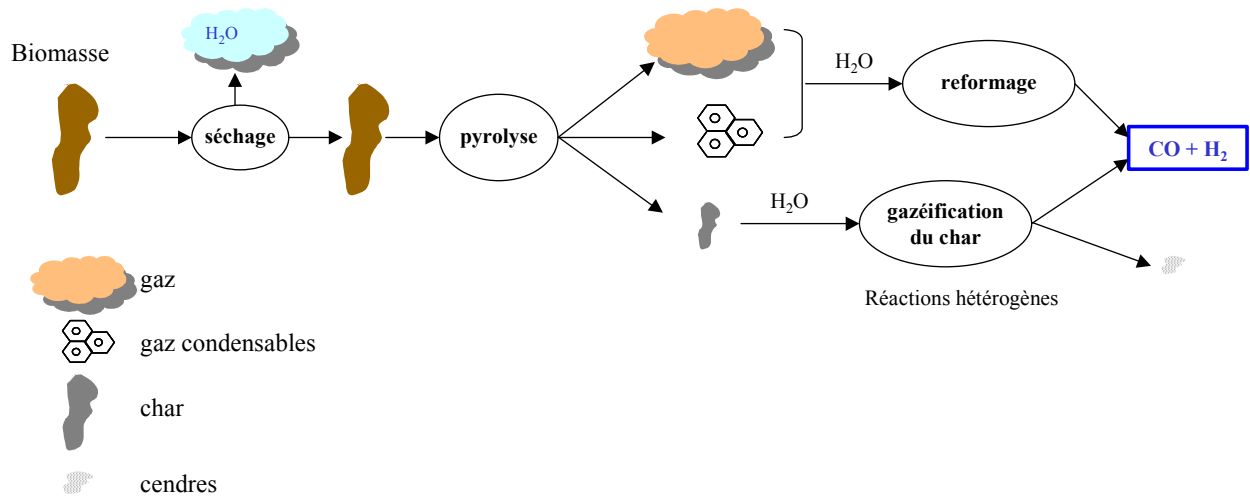


Figure II-4 : Schéma simplifié de la gazéification de la biomasse

Nous nous proposons d'apporter des précisions sur chaque « étape » de la gazéification.

- La pyrolyse

Elle a déjà été décrite précédemment.

- Le reformage

Le reformage représente un ensemble de réactions homogènes entre les gaz et/ou les vapeurs condensables de pyrolyse et un agent oxydant. Il existe trois grands types de reformage :

- le vaporeformage, réalisé sous vapeur d'eau, qui permet d'obtenir des concentrations importantes d'hydrogène mais qui demande un apport de chaleur extérieur
- l'oxydation partielle, réalisée sous oxygène ou air pur, qui forme moins d'hydrogène que le vaporeformage mais qui ne nécessite pas d'apport de chaleur extérieur
- le vaporeformage autotherme, réalisé sous vapeur d'eau et sous air (ou sous O₂ pur), qui est une combinaison des deux procédés précédents. La chaleur nécessaire au vaporeformage est apportée par l'oxydation partielle des gaz.

On trouve dans la littérature que les deux principales réactions homogènes qui ont lieu en phase gaz lors de la gazéification sont :

- La réaction Water Gas Shift :



- La réaction de vaporeformage de CH_4 :



Dans le cadre de notre étude, nous utiliserons un outil (DSMOKE) qui permet de réaliser la simulation des réactions de reformage. Il est basé sur un grand nombre de réactions homogènes en phase gaz.

La décomposition des goudrons est essentiellement due aux réactions de craquage (équation II-3) et de reformage à la vapeur d'eau (équation II-4) et au dioxyde de carbone (équation II-5) [Devi04] :



avec :

C_nH_x : goudrons

C_mH_y : hydrocarbures « plus légers » que les goudrons



Il peut également y avoir formation de char et d'hydrogène selon l'équation II-6:



avec C_nH_x : goudrons

C_mH_y : hydrocarbures avec moins d'atomes de carbone que les goudrons

Les goudrons, gazeux dans les conditions de la transformation, sont constitués de plusieurs centaines d'espèces qu'il n'est pas possible d'identifier une à une. La chimie qui leur est

associée est extrêmement complexe et impossible à modéliser par quelques réactions. Un composé modèle, comme le naphthalène, est donc souvent retenu pour les représenter et il n'intervient généralement pas dans les réactions avec les autres gaz.

- La gazéification du résidu carboné

Lors de la gazéification du résidu carboné, de nombreuses réactions sont en compétition. Parmi elles, on compte trois réactions hétérogènes principales : la gazéification par l'oxygène, la gazéification par la vapeur d'eau et la gazéification par le dioxyde de carbone (déjà présentées dans le chapitre I).

La réaction de gazéification du char au dioxyde de carbone est peu intéressante dans les procédés associés à des vitesses de chauffage élevées car elle a une cinétique lente : 2 à 5 fois plus lente que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau [Rensfelt78, Stoltze93].

La réaction hétérogène à la vapeur d'eau est la réaction prépondérante pour la production de gaz combustible.

La surface réactive a une importance considérable sur la réactivité du char lors de la gazéification mais sa détermination pose problème, du fait des diverses techniques d'analyse existantes. La comparaison des résultats obtenus par les différents auteurs reste difficile.

Nous ne détaillerons pas ici les mécanismes mis en jeu lors de la gazéification du résidu carboné. Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux travaux réalisés par Mermoud sur la gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau [Mermoud06b].

3.2 Influence des paramètres opératoires sur les produits de la gazéification

La quantité, la composition et les propriétés des produits de la gazéification diffèrent en fonction des conditions opératoires. Cette partie est consacrée à l'influence des principaux paramètres opératoires sur la formation des produits de gazéification.

3.2.1 Influence de la température

L'augmentation de température favorise le rendement en gaz. Ce résultat peut être attribué :

- à l'étape de pyrolyse qui produit beaucoup de gaz et peu de char et de vapeurs condensables
- aux réactions de gazéification du char qui sont favorisées à haute température

- au reformage à la vapeur d'eau et au craquage des hydrocarbures lourds gazeux et des goudrons [Franco03].

L'augmentation de température, lors de la gazéification sous vapeur d'eau et sous air, favorise la formation de H_2 et défavorise la formation de CH_4 , C_2H_4 et C_2H_6 . Ceci peut s'expliquer par le principe de Le Chatelier : les produits formés au cours de réactions endothermiques sont favorisés à haute température alors que les produits formés au cours de réactions exothermiques sont favorisés à plus basse température [Lv04]. Le reformage de CH_4 par H_2O étant endothermique, la formation de H_2 est favorisée à haute température au détriment du CH_4 selon les équations II-7 et II-8 :



Par contre, les hautes températures ne sont pas favorables à la formation de CO. En effet, CO est principalement formé lors de la réaction exothermique entre le carbone et l'oxygène selon l'équation II-9 :



Franco et al. ont gazéifié sous vapeur d'eau trois biomasses différentes (pin, eucalyptus, chêne vert) dans un gazéifieur à lit fluidisé circulant. Pour des températures comprises entre 1000 et 1100 K, la réaction de « Water Gas Shift » prédomine et forme de l'hydrogène (équation II-1).

Pour des températures supérieures à 1100 K, deux réactions dominent :

- la réaction entre le carbone et la vapeur d'eau :



- la réaction de Boudouard :



Ce mécanisme est valable pour le chêne et l'eucalyptus uniquement. Pour le pin, même pour des températures inférieures à 1100 K, les réactions de gazéification du carbone contribuent

de façon significative à la formation de gaz. La réaction de Water Gas Shift a donc moins d'importance que pour les deux autres biomasses. Ceci pourrait s'expliquer par des effets catalytiques associés à la matière minérale ou à la structure poreuse du pin.

A la température de 1173 K ou plus, la gazéification permet d'obtenir des gaz riches en hydrogène et contenant très peu de vapeurs condensables et d'hydrocarbures [Franco03].

Li et al. ont gazéifié (sous air et sous vapeur d'eau) plusieurs types de sciure de bois dans un gazéifieur à lit fluidisé circulant et ont montré que le PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) du gaz produit augmente de 10 % lorsque la température augmente de 973 à 1073 K. Ils ont également montré que le rendement en vapeur condensable diminue de façon significative lorsque la température augmente. Ce rendement passe en effet de 15,2 g/Nm³ à 973 K à 0,4 g/Nm³ à 1088 K. Une réduction supplémentaire de la quantité de vapeur condensable formée peut être réalisée en ajoutant des catalyseurs minéraux naturels ou commerciaux. L'activité catalytique augmente lorsque la température augmente, provoquant ainsi une augmentation du rendement en hydrogène [Li04b].

3.2.2 Influence de l'excès d'air

En gazéification, l'air est utilisé pour oxyder certains composés et apporter ainsi l'énergie nécessaire aux réactions de vaporeformage des gaz et des vapeurs condensables et à la réaction de gazéification du char, qui sont endothermiques.

L'excès d'air est défini comme étant :

$$\text{excès d'air} = \frac{\frac{\dot{Q}_{\text{oxygène}}}{\dot{Q}_{\text{combustible}}}}{\left(\frac{\dot{Q}_{\text{oxygène}}}{\dot{Q}_{\text{combustible}}} \right)_{\text{stoech}}} \quad (II-12)$$

avec :

$\dot{Q}_{\text{oxygène}}$: débit d'oxygène (mol/min)

$\dot{Q}_{\text{combustible}}$: débit de combustible (mol/min)

stoech : stoechiométrie

Lv et al. ont étudié l'effet de l'excès d'air (dans un intervalle compris entre 0,19 et 0,27) sur l'oxydation partielle suivie de la gazéification de sciure de pin à 1073 K en présence de vapeur d'eau. Le rendement en gaz, ainsi que son PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) augmentent jusqu'à une valeur de l'excès d'air de 0,23. La réaction qui a lieu entre le carbone et l'oxygène, et qui produit du monoxyde de carbone (équation II-9), est favorisée au dépend de celle produisant du dioxyde de carbone (équation II-13) car la pression partielle d'oxygène dans le milieu est faible.



Au delà d'une valeur de 0,23, le rendement en gaz et son PCI diminuent. La réaction d'oxydation de la biomasse ($CH_{1,7}O_{0,6}$) (équation II-14) devient plus importante que la réaction de gazéification à la vapeur d'eau (équation II-15) en présence d'une pression partielle d' O_2 supérieure dans le milieu. Or, la réaction de gazéification produit plus de gaz que la réaction d'oxydation : 3,25 mol / mol de biomasse contre 1,85 mol / mol de biomasse.



Il existe donc une valeur optimale pour l'excès d'air pour laquelle la quantité de gaz formée est maximale ; cette valeur dépend des différents paramètres opératoires [Lv04].

García-Ibañez et al. ont étudié l'effet de l'excès d'air sur la gazéification sous air de déchets d'huile d'olive dans un gazéifieur à lit fluidisé circulant. Comparées aux expériences réalisées par Lv et al., celles de García-Ibañez et al. ont été réalisées en présence d'une quantité plus importante d'oxygène (excès d'air de 0,41 à 0,73). Leurs résultats montrent que le rendement en gaz augmente lorsque l'excès d'air augmente : de 2,9 Nm^3/kg de biomasse (daf) pour un excès d'air de 0,41 à 5,6 Nm^3/kg de biomasse (daf) pour un excès d'air de 0,73. L'augmentation de l'excès d'air entraîne peu de changement au niveau des rendements en hydrocarbures mais a tendance à provoquer une diminution des rendements en CO et H_2 et une augmentation du rendement en CO_2 .

Différents auteurs montrent que du fait de la dilution du gaz par l'azote contenu dans l'air (utilisé comme agent de gazéification) ainsi que de l'augmentation de la quantité de CO₂ formée, le PCI du gaz diminue lorsque l'excès d'air augmente [García-Ibañez04, Li04b].

3.2.3 Influence du rapport vapeur / biomasse

L'injection de vapeur d'eau dans un procédé de gazéification permet de produire un gaz de pouvoir calorifique plus important que lorsque l'air est injecté seul (pour un même rapport O/C) [Li04b].

Lv et al. ont étudié l'effet du rapport massique vapeur / biomasse (dans un intervalle compris entre 0 et 4,04) sur la gazéification de sciure de pin réalisée à 1073 K en présence d'air, en lit fluidisé. Lorsque le rapport vapeur / biomasse augmente de 0 à 1,35, la concentration en CO diminue et celles en CH₄, CO₂ et C₂H₄ augmentent. Lorsque le rapport vapeur / biomasse augmente de 1,35 à 2,70, le reformage de CO, CH₄ et C₂H₄ par la vapeur d'eau se réalise. Par conséquent, les rendements en CO, CH₄ et C₂H₄ diminuent et ceux en CO₂ et H₂ augmentent. Lorsque le rapport vapeur / biomasse dépasse 2,70, la composition des gaz ne varie plus. Cependant, une quantité de vapeur d'eau en fort excès entraîne une diminution de la température de réaction et en conséquence, une dégradation de la qualité des gaz [Lv04].

Franco et al. ont étudié l'effet du rapport massique vapeur / biomasse (dans un intervalle compris entre 0,4 et 0,85) sur la gazéification de plusieurs biomasses, réalisée à 1073 K sous vapeur d'eau uniquement. Lorsque le rapport vapeur / biomasse augmente, les concentrations en CO et en hydrocarbures diminuent et la concentration en H₂ augmente. Pour un rapport vapeur / biomasse de 0,6-0,7, le rendement en gaz ainsi que la concentration en H₂ atteignent leur maximum. Les résultats suggèrent donc que pour un rapport vapeur / biomasse inférieur à 0,6, la quantité de vapeur d'eau introduite n'est pas suffisante pour réagir avec toute la biomasse.

Si nous faisons l'hypothèse que la biomasse est complètement convertie en CO et H₂ selon l'équation II-16 :



le rapport massique vapeur / biomasse stoechiométrique devrait être de 0,5.

Si nous faisons l'hypothèse que la biomasse est complètement convertie en CO₂ et H₂ selon l'équation II-17 :



le rapport massique vapeur / biomasse stoechiométrique devrait être de 1.

Etant donné que la biomasse est convertie en CO, H₂, CO₂ et hydrocarbures, la quantité stoechiométrique de vapeur d'eau correspond à une valeur du rapport vapeur / biomasse comprise entre 0,5 et 1 [Franco03].

3.2.4 Influence de la taille des particules

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les rendements et les compositions en gaz sont liés à la vitesse de chauffage des particules de biomasse. Des vitesses de chauffage élevées produisent beaucoup de gaz légers et peu de char et de vapeurs condensables. A cause des limitations par les transferts de chaleur au sein des grosses particules, ces dernières subissent des vitesses de chauffage moins élevées que les petites particules. Elles forment donc plus de gaz légers. La taille des particules a donc une influence sur les rendements en gaz et leurs compositions [Lv04].

Lv et al. ont étudié l'effet de la taille des particules (entre 0,2 et 0,9 mm) sur la gazéification de sciure de pin réalisée à 1073 K en présence d'air et de vapeur d'eau. Leurs résultats montrent que les petites particules forment plus de CH₄, de CO et de C₂H₄ et moins de CO₂ que les grosses particules. C'est la raison pour laquelle le rendement en gaz ainsi que le PCI du gaz sont plus élevés lorsque les particules de biomasse sont petites [Lv04]. C'est également ce que montrent Rapagnà et al. dans leurs travaux sur la gazéification sous vapeur d'eau de coquilles d'amande dans un gazéifieur à lit fluidisé. Ils ont testé l'effet de la température (873 à 1073 K) et de la taille des particules (300 à 1000 µm) sur les produits de gazéification. A haute température, les limitations par transfert thermiques ne sont pas négligeables ; l'effet observé de la taille des particules sur la gazéification est moins important qu'à plus basse température. En effet, les particules de petite taille (moins de 300 µm) forment relativement peu de char et de goudrons lourds, et ce quelle que soit la température de réaction. Par contre, les particules de plus grosse taille (1 mm) forment jusqu'à 20 % (par rapport à la masse de biomasse injectée) de char à 1073 K et cette valeur augmente quand la température diminue [Rapagnà97].

4 Influence de la composition de la biomasse sur les produits de pyrolyse et de gazéification

Nous avons vu précédemment que les produits de la pyrolyse et de la gazéification diffèrent selon les conditions opératoires ; mais la quantité, la composition et les propriétés des produits diffèrent également en fonction de la biomasse utilisée. Un objectif intéressant est donc de pouvoir prévoir les rendements en gaz, en char et en vapeurs condensables en fonction de la composition de la biomasse. Trois grandes approches peuvent être considérées. Toutes supposent que la matière minérale présente dans la biomasse n'influence pas les réactions de pyrolyse et de gazéification.

- Certains auteurs voient la biomasse comme un ensemble de groupements fonctionnels ;
- La biomasse peut également être vue comme un matériau composé uniquement d'atomes de C, de H et de O ;
- La biomasse peut encore être vue comme un matériau composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

Ces deux dernières approches font l'objet de nos travaux.

Dans cette partie, nous insisterons plus particulièrement sur l'approche qui consiste à considérer la biomasse comme un matériau composé de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. En effet, les compositions en cellulose, hémicellulose et lignine de différentes biomasses varient dans des plages plus ou moins importantes et sont connues pour être à l'origine de comportements thermiques différents. Nous étudierons également l'influence de la matière minérale.

4.1 Effet de la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine

Cette partie porte sur le traitement thermique de la biomasse et de ses composés avec pour objectif la prévision du comportement thermique d'une biomasse en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. La plupart des travaux détaillés sur le sujet concernent des dispositifs expérimentaux de type ATG (Analyse Thermo Gravimétrique).

4.1.1 Pyrolyse de la biomasse et de ses composés en ATG

Rao et al. ont proposé une méthode de prédiction des vitesses de pyrolyse de biomasses en fonction de leurs compositions en cellulose, hémicellulose et lignine et des paramètres cinétiques individuels de ces composés pris séparément [Rao98]. D'après leurs travaux, il est possible de déterminer la perte de masse d'une biomasse en fonction des paramètres cinétiques de ses constituants en appliquant une simple loi d'addition :

$$pm(\text{biomasse}) = a \, pm(\text{cellulose}) + b \, pm(\text{lignine}) + c \, pm(\text{hémicellulose})$$

avec :

pm : perte de masse

a : fraction massique de cellulose dans la biomasse

b : fraction massique de lignine dans la biomasse

c : fraction massique d'hémicellulose dans la biomasse

Cela suppose donc qu'il n'y a pas d'interaction entre composés.

Gani et al. ont étudié l'effet de la proportion en cellulose et en lignine dans une biomasse sur la cinétique de pyrolyse. Pour ceci, plusieurs types de biomasses réelles ainsi que plusieurs types de biomasses synthétisées (mélanges cellulose + lignine) ont été pyrolysés sous azote.

Selon le type de biomasse, le profil de perte de masse lors de la pyrolyse d'une biomasse réelle se rapproche de celui de la cellulose ou de la lignine. Le comportement pyrolytique d'une biomasse dépend donc de la proportion de cellulose et de lignine dans cette biomasse. Pour les biomasses synthétisées, la vitesse de pyrolyse diminue lorsque la proportion de lignine augmente dans le mélange. Cette corrélation entre la proportion de lignine dans la biomasse et la vitesse de la réaction de pyrolyse peut être utilisée pour prédire les caractéristiques pyrolytiques de plusieurs types de biomasses ainsi que pour estimer le temps de pyrolyse [Gani07].

Yang et al. ont également pyrolysé des biomasses synthétisées contenant soit deux, soit trois composés. Ils retrouvent des cinétiques proches de celles obtenues avec une simple loi d'addition et en concluent qu'il y a peu d'interactions entre les composés. D'après ces résultats, la pyrolyse d'une biomasse peut être vue comme une simple transformation parallèle de ses trois composés (cellulose, hémicellulose et lignine) qui jouent un rôle

individuel durant la pyrolyse. A partir des données obtenues lors de la pyrolyse de ces biomasses synthétisées, une approche mathématique leur permet de déterminer les proportions en cellulose, hémicellulose et lignine dans des biomasses réelles lavées à l'eau (pour éliminer une partie de la matière minérale et réduire ainsi l'effet catalytique pouvant y être associé). Ces valeurs sont regroupées dans le Tableau II-1. Les valeurs calculées ne sont pas en accord avec celles trouvées par les protocoles d'extraction. Les proportions de lignine calculées sont à chaque fois sous estimées par rapport aux proportions de lignine mesurées dans les biomasses alors que les proportions de cellulose et d'hémicellulose calculées sont surestimées. Yang et al. en déduisent que l'influence des minéraux est peut-être à prendre en compte dans cette approche [Yang06].

Tableau II-1 : Compositions calculées par une loi d'addition et compositions mesurées pour trois types de déchets d'huile de palme

Biomasses (déchets d'huile de palme)	Compositions calculées par loi d'addition (daf)			Compositions mesurées par protocole d'extraction (daf)		
	cellulose	hémicellulose	lignine	cellulose	hémicellulose	lignine
Pelures de fruits	54	46	0	26	43	24
Fibres	38	51	11	19	37	33
Coquilles	30	46	25	22	26	46

Biagini et al. supposent qu'il n'y a pas d'interaction entre composés et déduisent la composition en cellulose, hémicellulose et lignine de plusieurs biomasses par calcul (loi d'addition) à partir des données de pertes de masses de ces biomasses ainsi que de celles des composés pris séparément lors de la pyrolyse. Une loi d'addition est ensuite appliquée aux absorbances intégrées (AI) obtenues par analyses lors de la pyrolyse :

$$AI_b = AI_c x_c + AI_h x_h + AI_l x_l$$

avec :

c, h et l : cellulose, hémicellulose et lignine de la biomasse b

x_i : fractions massiques de chaque composé dans la biomasse

AI_i : absorbance intégrée pour la biomasse ou les composés

Les valeurs calculées pour plusieurs gaz et plusieurs types de biomasses sont en accord avec les valeurs expérimentales. Les mêmes expériences et les mêmes calculs sont réalisés avec des résidus de l'industrie papetière. Dans ce cas particulier, les résultats expérimentaux ne sont pas en accord avec les résultats obtenus par calcul. Ceci est expliqué par le taux de minéraux élevé dans les résidus (47%) qui peut produire des effets significatifs sur les réactions de dévolatilisation [Biagini06].

Caballero et al. ont étudié la pyrolyse de coquilles d'amandes ainsi que la pyrolyse d'holocellulose (cellulose et hémicellulose) et de lignine. Leurs résultats montrent que la décomposition globale des coquilles d'amandes ne peut pas être reproduite en ajoutant les cinétiques de décomposition de l'holocellulose et de la lignine. Selon eux, ceci est probablement dû :

- à des interactions entre holocellulose et lignine au sein de la biomasse,
- au fait que la structure des composés est affectée par l'extraction [Caballero96].

Conclusions sur les expériences en ATG :

Le comportement pyrolytique des biomasses synthétisées semble pouvoir être reproduit en appliquant une loi d'addition à partir des comportements pyrolytiques des composés. Par contre, il n'est pas toujours possible de prédire le comportement pyrolytique d'une biomasse réelle en fonction de sa composition. Selon Biagini et al., il n'y aurait pas d'interaction entre composés. Mais Caballero et al. affirment qu'il existe des interactions entre les composés au sein de la biomasse.

4.1.2 Pyrolyse et gazéification de la biomasse et de ses composés dans des dispositifs expérimentaux autres que l'ATG

Pyrolyse

Caballero et al. ont étudié la pyrolyse flash de coquilles d'amandes et de leurs fractions : holocellulose (cellulose + hémicellulose) et lignine dans un pyrolyseur « Pyroprobe 1000 ». Leurs résultats montrent que les rendements des principaux gaz produits lors de la pyrolyse (CO , H_2O , CO_2) peuvent être retrouvés à partir des rendements des gaz obtenus pour l'holocellulose et la lignine en appliquant une loi d'addition ; ce résultat montrerait que les

procédés d'extraction des composés n'altèrent pas la formation de ces produits. Des différences non négligeables existent cependant entre le calcul et les expériences pour les hydrocarbures [Caballero96].

Di Blasi et al. ont pyrolysé des cylindres de bois de différentes variétés dans un système de pyrolyse à l'échelle du banc d'essai. Les résultats montrent que les différences entre les variétés de bois sont dues aux structures et aux compositions chimiques différentes de ces bois. La principale différence entre le comportement pyrolytique d'un conifère et d'un bois de feuillu provient de la composition en lignine qui est plus élevée pour le conifère et dont la température de dégradation est différente de celle des autres composés. Les variétés de bois contenant beaucoup de lignine et/ou d'extractibles présentent un taux de char élevé et un taux de goudrons faible après pyrolyse [Di Blasi01].

Li et al. ont pyrolysé de la paille légumineuse et des noyaux d'abricot dans un four à chute et ont montré que pour une même température de pyrolyse, la paille légumineuse produit plus de gaz riche en hydrogène que les noyaux d'abricot. Ils expliquent cela par le fait que la paille légumineuse contient plus de cellulose et d'hémicellulose que les noyaux d'abricot. Dans ces conditions de réaction, une biomasse composée de plus de cellulose et d'hémicellulose est une meilleure source de gaz riche en hydrogène qu'une biomasse composée de beaucoup de lignine [Li04].

Dans le cadre de l'ACI CNRS Biomasters, Kohler et al. ont étudié le comportement pyrolytique de plusieurs types de biomasses dans des conditions de pyrolyse rapide. Les biomasses étudiées incluent :

- des biomasses modèles : composés majeurs constituant la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) ;
- des biomasses reconstituées : mélange de biomasses modèles ;
- des biomasses réelles : bouleau, paille de blé.

Les échantillons de biomasse sont utilisés sous forme de pastilles séchées (de diamètre 5 mm et d'épaisseur 3 mm) et sont soumis à de fortes densités de flux de chaleur délivrées par un four à image.

Les résultats montrent que les fractions de charbon, vapeur et gaz, sont différentes selon le type de biomasse modèle et de son type de préparation. La composition des gaz est également différente selon le type de biomasse.

Les résultats expérimentaux montrent des comportements différents entre une biomasse réelle (bouleau) et la biomasse reconstituée, ce qui traduit, selon les auteurs, l'existence soit d'interactions entre constituants, soit de phénomènes catalytiques avec la phase minérale [Biomasters07].

Gazéification

Hanaoka et al. se sont intéressés à la gazéification à l'air et à la vapeur d'eau de chêne et d'écorce de pin ainsi que de cellulose, hémicellulose et lignine. Les proportions de chaque composé dans les deux biomasses sont présentées dans le Tableau II-2. Les quantités de gaz produites par chaque biomasse et chaque composé sont représentées dans le Tableau II-3 (chêne : « oak » ; écorce de pin : « red pine bark »). Les résultats indiquent que la gazéification de chaque composé peut être utilisée pour prédire la composition des gaz générés par la gazéification d'une biomasse. Par exemple, la composition de la phase gaz obtenue lors de la gazéification de l'écorce de pin contenant une grande proportion de lignine sera similaire à la composition de la phase gaz obtenue lors de la gazéification de la lignine. Il ne s'agit pas ici de la prédiction précise du comportement thermique d'une biomasse en fonction de sa composition mais d'une tendance plus générale à la formation de tel ou tel gaz selon la proportion de chaque composé dans la biomasse [Hanaoka05].

Tableau II-2 : Compositions de deux biomasses en holocellulose (cellulose + hémicellulose) et lignine

Biomasses	Compositions des biomasses (% massique)	
	holocellulose	lignine
Chêne	73,17	20,20
Écorce de pin	46,6	44,9

Tableau II-3 : Gazéification sous air et sous vapeur d'eau de trois composés et deux biomasses : composition de la phase gaz [Hanaoka05]

Feedstock	Gasification conversion (% C basis)	Product gas composition (mol%)						H ₂ /CO	H ₂ /CO ₂
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	1-C ₄ H ₈		
Cellulose	97.9	35.5	27.0	28.7	6.5	0.7	1.6	0.81	1.06
Xylan	92.2	24.8	35.6	32.4	5.2	1.0	1.0	1.31	0.91
Lignin	52.8	25.8	35.7	32.1	5.0	0.6	0.7	1.24	0.90
Japanese oak	88.1	39.9	23.4	22.0	10.4	3.1	1.0	0.55	0.94
Japanese red pine bark	70.3	25.6	34.7	31.0	5.5	2.5	0.1	1.21	0.89

Conclusions sur les expériences réalisées dans des dispositifs expérimentaux différents de l'ATG :

Les résultats tirés de la littérature montrent qu'il est possible de dégager des tendances concernant la formation de produits de pyrolyse et de gazéification en fonction de la proportion de chaque composé dans la biomasse. Toutefois, Kohler et al. mettent en évidence l'existence soit d'interactions entre composés soit d'effets catalytiques avec la matière minérale.

Caballero et al. montrent également qu'une loi d'addition ne permet pas de prévoir les rendements en gaz des hydrocarbures formés lors de la pyrolyse d'une biomasse en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine.

4.2 Effet de la matière minérale

Les minéraux présents dans la biomasse sont en majorité constitués de Al, Ca, Fe, K, Mg, Na et Si, avec quelques traces de S, P, Cl et Mn. Ils sont sous forme d'oxydes, de silicates, de carbonates, de sulfates, de chlorures et de phosphates. Leurs proportions dans la biomasse diffèrent selon :

- la « partie » de la biomasse considérée. Par exemple, dans le pin, K, Mg, S, P et Mg sont accumulés principalement dans les aiguilles et moins dans le tronc, l'écorce ou les branches [Fernández07] ;
- la taille des particules de biomasse. Bridgeman et al., qui ont établi une corrélation entre la taille des particules (deux fractions : 0-90 µm et 90-600 µm) et la composition de biomasses herbacées, montrent que la matière inorganique est présente en plus grande quantité dans les petites particules. Les grosses particules contiennent plus de carbone, moins d'azote et plus d'espèces volatiles que les petites particules. Elles possèdent également un pouvoir calorifique plus grand. De plus, la proportion de cellulose est 50 % plus importante dans les grosses particules

que dans les petites particules. Ces résultats montrent que les procédés de réduction de tailles des particules, comme le broyage, ne séparent pas les différents composés de la biomasse de façon uniforme [Bridgeman07].

De plus, les quantités de minéraux et de lignine dans la biomasse semblent liées. En effet, lorsque la quantité de lignine dans la biomasse augmente, la quantité de composés métalliques décroît [fahmi07].

Les minéraux présents initialement dans la biomasse se retrouvent généralement dans les cendres après traitement thermique (certains d'entre eux peuvent toutefois se volatiliser).

Thy et al. montrent que les cendres de paille de riz et de paille de blé, obtenues après un traitement thermique « doux » permettant de conserver les minéraux présents initialement dans la biomasse, ont des compositions et des morphologies très similaires (Figure II-5). Les particules, de forme allongée, mesurent typiquement 1 mm de longueur et 50 μm de largeur et sont très poreuses. La plus grande partie des cendres est formée de composés non cristallins et amorphes.

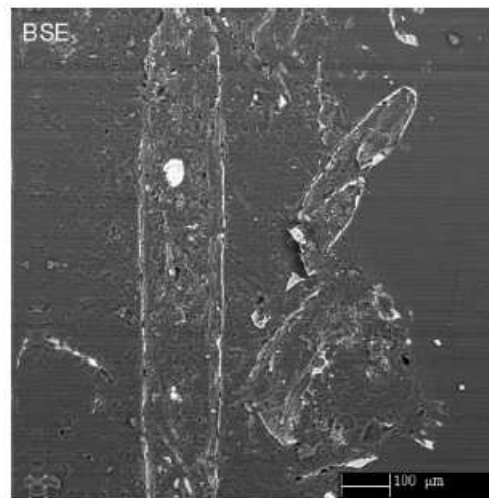


Figure II-5 : Cendres de paille de blé (image BSE, échelle 100 μm) [Thy06]

Les cendres de bois sont très fines et ne contiennent pas de particules dont la longueur ou la largeur excède 20 μm (Figure II-6). La forme générale des grains est reliée à leur composition. Par exemple, les particules en forme d'aiguilles sont riches en Si, les particules angulaires sont riches en Ca et les particules de forme irrégulière ou arrondie sont riches en Si et K. Le seul matériau cristallin détectable dans les cendres de bois est le carbonate de calcium [Thy06].

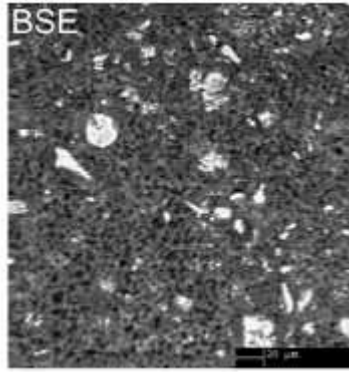


Figure II-6 : Cendres de bois (image BSE, échelle 20 μ m) [Thy06]

La matière inorganique a un effet non négligeable sur les produits du traitement thermique de la biomasse. La prédiction de la distribution des produits de pyrolyse à partir de la composition de la matière organique est plus difficile lorsque la biomasse contient beaucoup de matière inorganique [Zanzi96].

Müller-Hagedorn et Bockhorn ont montré que les courbes DTG obtenues pour les différents composés de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) peuvent être totalement modifiées par la présence de matière inorganique dans les biomasses. Si l'on réduit la concentration de la matière inorganique dans plusieurs biomasses (par lavage à l'eau), les différences de comportement pyrolytique entre ces biomasses sont réduites. Il devient alors possible de prédire la vitesse de perte de masse de ces biomasses lavées à l'eau (telles que la paille et le maïs) en fonction de leur composition [Müller-Hagedorn07].

Deux techniques sont généralement utilisées pour étudier l'effet de la matière minérale sur la pyrolyse et la gazéification de la biomasse :

- l'« extraction » des minéraux par lavage de la biomasse
- l'imprégnation de la biomasse en minéraux.

4.2.1 Imprégnation de la biomasse

Afin d'étudier l'effet de la matière minérale sur la pyrolyse et la gazéification de biomasse, certains auteurs ont réalisé des imprégnations de biomasse en minéraux.

Yang et al. ont étudié l'effet de plusieurs minéraux sur la pyrolyse de la biomasse et de ses composés en ATG. Leurs résultats montrent que l'ajout de K_2CO_3 inhibe la pyrolyse de l'hémicellulose (déplacement du pic de la vitesse de perte de masse vers les hautes

températures) et catalyse la pyrolyse de la cellulose (déplacement du pic de la vitesse de perte de masse vers les basses températures).

Alors que la pyrolyse de la biomasse montre deux pics de vitesse de perte de masse, le premier correspondant à la vitesse de perte de masse de l'hémicellulose et le deuxième correspondant à la vitesse de perte de masse de la cellulose, un seul pic de vitesse de perte de masse est observé lors de la pyrolyse de la biomasse imprégnée avec K_2CO_3 . Le pic correspondant à la vitesse de perte de masse de l'hémicellulose et celui correspondant à la vitesse de perte de masse de la cellulose se chevauchent.

La décomposition thermique d'une biomasse ligno-cellulosique est plus rapide que la décomposition thermique de ses composés purs. Les minéraux présents dans la biomasse sont certainement responsables de ce phénomène [Yang06b].

Nik-Azar et al. ont étudié l'effet de la matière minérale sur les rendements en gaz, vapeurs condensables et char lors de la pyrolyse rapide de hêtre. Pour cela, ils ont imprégné le bois avec KCl , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $CaMg(CO_3)_2$, FeO_3 ou Al_2O_3 . L'imprégnation du bois provoque une réduction des rendements en vapeurs condensables et une augmentation des rendements en char et en gaz. K et Na sont les deux catalyseurs les plus efficaces. Il est fort probable qu'ils catalysent les réactions de craquage des vapeurs condensables [Nik-Azar97]. K. Bru et al. ont trouvé les mêmes résultats en pyrolysant de la sciure de chêne, imprégnée avec Ni d'une part et Fe d'autre part. Le rendement en char est plus élevé lors de la pyrolyse de la sciure de bois imprégné que lors de la pyrolyse de la sciure de bois brute. Ceci est certainement dû aux réactions de craquage et de polymérisation des vapeurs condensables qui génèrent un dépôt de carbone sur le char. Comparées aux vapeurs condensables formées lors de la pyrolyse de la sciure de bois brute, les vapeurs condensables formées lors de la pyrolyse de la sciure de bois imprégnée sont composées d'une quantité plus importante d'eau et d'une quantité moins importante de composés organiques. Les résultats montrent également que Ni et Fe provoquent une augmentation des rendements en H_2 et CO_2 et une diminution des rendements en CH_4 et CO [Bru07].

Dans le cadre de l'ACI CNRS Biomasters, Auber et al. ont étudié l'effet des catalyseurs inorganiques sur les réactions primaires de pyrolyse de cellulose et de lignine dans un four à image. Les imprégnations des composés sont réalisées de manière à ajouter 1% (ou 15%) en masse de cation. La quantité de sel nécessaire est dissoute dans 30 ml d'eau distillée, puis versée sur le composé (sec) contenu dans un bécher. L'eau est évaporée doucement par

chauffage et sous agitation, le bécher étant recouvert d'un verre de montre jusqu'à obtention d'une boue (durée : 7 heures). Cette boue est placée dans une étuve à 100°C pendant au moins une nuit pour éliminer l'eau résiduelle. Les imprégnations ont été optimisées pour chaque type de composé et/ou de catalyseur. Les températures d'imprégnation sont : 75°C pour la cellulose, 50°C pour la lignine imprégnée par des sels de Ni, Mg et Zn et la température ambiante pour KCl. Les principaux résultats montrent que la présence de catalyseur influence fortement le comportement pyrolytique de la cellulose, mais cet effet n'est pas différenciable d'un catalyseur à un autre. Une forte diminution de la production de vapeurs condensables est observée, accompagnée d'une nette augmentation de la production de char et d'une légère augmentation de la production de gaz. De plus, la présence de catalyseur favorise CO₂ au dépend de CO. L'ajout de catalyseur conduit également à la formation de chars de structures différentes.

La pyrolyse de lignine imprégnée conduit à la formation de moins de vapeurs condensables que la pyrolyse de la lignine pure. En revanche, la production de char ne semble pas affectée. La production de gaz, quant à elle, est diminuée. Les productions de CH₄, CO et CO₂ diminuent en présence de catalyseurs alors que celle d'H₂ augmente [Biomasters07].

Khelfa et al. ont montré que les minéraux naturels ou ajoutés (par imprégnation) influencent sensiblement le comportement thermique de la biomasse. Les résultats obtenus lors de la pyrolyse en ATG de celluloses pures et imprégnées conduisent à proposer trois réactions primaires de dégradation de la biomasse :

- la déshydratation (induisant la formation de solide)
- l'ouverture de cycle (avec formation de gaz et vapeurs légères)
- la dépolymérisation (avec formation de sucres, pyranes et furannes)

Selon le minéral, il est possible de favoriser certaines de ces réactions primaires. Ainsi, MgCl₂ catalyse la déshydratation et ZnCl₂ catalyse les trois réactions. En revanche, NiCl₂ et H₂PtCl₆ ne catalysent pas ces réactions primaires [Biomasters07].

4.2.2 Lavage de la biomasse

Afin d'étudier l'effet de la matière minérale sur la pyrolyse et la gazéification de biomasse, de nombreux auteurs ont réalisé des lavages de biomasses dans le but d'éliminer une partie des minéraux. Deux types de lavages sont généralement réalisés : le lavage à l'eau et le lavage acide.

Lavage à l'eau

Le lavage de la biomasse à l'eau peut être réalisé à température ambiante ou bien à une température légèrement supérieure pendant une durée déterminée.

Fahmi et al. montrent qu'un lavage à l'eau pendant deux heures à température ambiante (sous agitation) suffit à enlever 71 à 79 % des composés métalliques présents dans l'herbe ; des techniques de lavage un peu plus intensives - comme un lavage à l'eau pendant 24h à température ambiante (sous agitation) ou un lavage à l'eau pendant deux heures à 333 K (sous agitation) - permettent d'augmenter l'extraction de composés métalliques de 0 à 12 % [Fahmi07].

Di Blasi et al. ont réalisé un prétraitement à l'eau de la paille et du char de paille afin d'étudier l'influence des composés métalliques sur les réactions de dévolatilisation et de combustion. Ce traitement consiste à plonger 1 g de paille ou de char dans 100 ml d'eau distillée à 373 K pendant un temps déterminé (jusqu'à 7200 s dans cette étude). Leurs résultats montrent que le traitement permet d'enlever la totalité du potassium et une grande partie du chlore de la paille. Ce résultat indique que le lavage à l'eau a pour effet une extraction sélective des minéraux présents dans la paille [DiBlasi00].

Lavage acide

Vamvuka et al. ont étudié l'effet de la matière minérale sur l'activation physique et chimique de charbons et de biomasses. Le lavage des biomasses est réalisé avec HCl d'une part et CH₃COOH d'autre part, et celui des charbons avec un mélange HCl / HF. Le lavage des biomasses permet d'éliminer entre 15 et 24 % de la matière minérale pour les résidus boisés et entre 57 et 68 % de la matière minérale pour les résidus de coton, dépendant de l'acide utilisé. Pour les charbons, la déminéralisation est quasiment entière. Les lavages avec HCl et CH₃COOH ont pour effet l'élimination des carbonates, des sulfates et des minéraux alcalins ainsi que la création de nouveaux pores. Un lavage avec HCl / HF permet l'élimination des minéraux silicatés [Vamvuka06].

Das et al. ont étudié l'influence du lavage des minéraux de la bagasse de canne à sucre sur les produits de pyrolyse. Les différents lavages testés sont :

- un lavage à l'eau
- un lavage avec une solution d'acide chlorhydrique
- un lavage avec une solution d'acide fluorhydrique.

Pour chaque traitement, la biomasse est plongée dans la solution (et éventuellement mélangée) pendant un temps déterminé. Elle est ensuite filtrée et lavée à l'eau jusqu'à ce que le pH de la solution de lavage soit neutre. La biomasse est ensuite séchée à l'étuve.

Comme le montre le Tableau II-4, le traitement avec HCl provoque une augmentation du pourcentage de la matière minérale dans la biomasse, certainement due à l'élimination d'autres composés de la biomasse. Le traitement avec l'eau a un effet modéré sur l'élimination de la matière minérale de la bagasse de canne à sucre. Il permet d'éliminer essentiellement les métaux alcalins comme le sodium et le potassium. Les meilleurs résultats sont obtenus avec l'acide fluorhydrique qui permet d'éliminer la quasi-totalité des minéraux.

Tableau II-4 : Pourcentages de minéraux dans la bagasse de canne à sucre traitée et non traitée [Das04]

Normal bagasse	Treated bagasse							
	Water leaching ^a at 25±2 °C (1 h)	Water leaching ^a at 25±2 °C (24 h)	Water leaching ^b at 25±2 °C (24 h)	5(M) HCl leaching ^a at 25±2 °C (1 h)	0.5%HF leaching ^a at 25±2 °C (1 h)	1% HF leaching ^a at 25±2 °C (1 h)	2% HF leaching ^a at 25±2 °C (1 h)	3% HF leaching ^a at 25±2 °C (1 h)
Ash (1.83)	Ash (1.27)	Ash (1.02)	Ash (1.09)	Ash (2.12)	Ash (0.5)	Ash (0.29)	Ash (0.08)	Ash (0.03)

^a 150 ml leachate corresponds to 12.5 g of bagasse.

^b 150 ml leachate corresponds to 25.0 g of bagasse.

Le Tableau II-5 présente les pourcentages de minéraux dans la bagasse de canne à sucre traitée et non traitée. Il montre que le traitement avec HCl provoque une réduction drastique du pourcentage d'hémicellulose et d'extractibles, provoquant ainsi une augmentation du pourcentage de cellulose. Avec le lavage à l'acide fluorhydrique ou à l'eau, les pourcentages d'extractibles et d'hémicellulose sont également réduits mais beaucoup moins qu'avec le lavage à l'acide chlorhydrique.

Contrairement aux biomasses boisées, les extractibles de la bagasse de canne à sucre comprennent essentiellement de l'amidon, des sucres et des tanins phénoliques qui sont facilement hydrolysables avec un simple lavage à l'eau [Das04].

Tableau II-5 : Composition en cellulose, hémicellulose et lignine de la bagasse de canne à sucre traitée et non traitée [Das04]

Biomass	Extractives ^a (alcohol–benzene–water soluble) wt%	Chemical composition			HHV (Higher heating value) MJ/kg
		Hemicellulose ^a wt%	Cellulose ^a wt%	Lignin ^a wt%	
Untreated sugarcane bagasse	25.8	23.3	31.0	21.8	~20
Water-leached (1 h) sugarcane bagasse	13.1	22.2	43.4	21.2	~18
5(M) HCl (1 h)-treated sugarcane bagasse	14.0	4.4	61.8	19.9	~18
3% HF treated (1 h)- sugarcane bagasse	14.6	16.2	40.4	23.3	~20

^aTAPPY methods: T-9m, 11m, 13 m, 17 m and 201m.

Ces résultats montrent que les lavages ne permettent pas d'enlever la matière minérale sans modifier la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose et lignine.

Effet du lavage

Fahmi et al. ont étudié l'effet de certains minéraux sur la combustion et la pyrolyse de biomasse. Ils ont montré que les minéraux tels que K, Ca et Mg ont un effet significatif sur la température, la vitesse et les mécanismes de dégradation ainsi que sur les rendements des produits de pyrolyse et de combustion. Des expériences ont été réalisées avec des biomasses lavées et non lavées dans deux dispositifs expérimentaux : un *Pyroprobe* couplé à un chromatographe en phase gaz et un spectromètre de masse ainsi qu'un système thermogravimétrique. Les courbes DTG d'un type d'herbe lavée montrent que l'hémicellulose et la cellulose se dégradent à plus haute température (et à des températures plus proches) que pour l'herbe non lavée. La présence de composés métalliques abaisse donc la température de dégradation et augmente la vitesse de dégradation.

Le lavage provoque également une réduction des quantités de char et une augmentation des quantités de vapeurs organiques produites durant la pyrolyse [Fahmi07]. A ce sujet, Das et al. ont montré que l'élimination des minéraux de la bagasse de canne à sucre avait pour conséquence triviale d'annuler l'effet catalytique de celles-ci sur les réactions de décomposition de la lignine en char et en eau, mais provoquait une augmentation de la surface spécifique des chars de pyrolyse, causée par une ouverture des pores auparavant bloqués par les composés métalliques [Das04]. Ces résultats sont en accord avec ceux de Vamvuka et al., qui ont étudié l'effet de la matière minérale sur l'activation physique et chimique de charbons

et de biomasses [Vamvuka06], et avec ceux de Di Blasi et al. qui ont étudié les cinétiques de pyrolyse de paille et de chars de paille.

Concernant les gaz, le rendement en CO_2 , produit de la pyrolyse primaire de la cellulose et de l'hémicellulose, est toujours plus élevé pour la paille brute que pour la paille lavée. La même tendance est observée pour le CO à basse température. Peu de différences sont observées pour les autres gaz. Cependant, les différences entre les rendements en gaz de la paille lavée et de la paille non traitée restent assez faibles comparées aux différences observées pour les solides et les vapeurs condensables.

Concernant le char, Di Blasi et al. ont montré qu'il était plus difficile d'éliminer les minéraux d'un char que les minéraux d'une biomasse. Ceci peut être attribué au piégeage des composés métalliques dans la matrice organique du char lors de la dégradation de la lignine et de l'hémicellulose de la paille. En effet, la dégradation de ces deux composés passe par une phase intermédiaire « fondue » qui piège les composés métalliques, rendant ainsi leur extraction plus difficile [Di Blasi00].

Les résultats tirés de la littérature sur l'effet du lavage de la biomasse sont en accord avec ceux tirés de la littérature sur l'effet de l'imprégnation de la biomasse. Plus il y a de minéraux dans la biomasse plus :

- la vitesse de dégradation de la biomasse est élevée
- les rendements en vapeurs condensables sont faibles (augmentation de la quantité d'eau et diminution de la quantité de composés organiques)
- le rendement en char est élevé
- le rendement en gaz est élevé (augmentation de la quantité de H_2 et de CO_2 , et diminution de la quantité de CH_4 et de CO).

5 Conclusions

La quantité et la composition des produits de pyrolyse et de gazéification diffèrent selon les conditions opératoires, en particulier la température et la vitesse de chauffage. Une pyrolyse réalisée à basse température et dans des conditions de vitesse de chauffage élevée favorise la formation de vapeurs condensables. Une pyrolyse réalisée dans des conditions de

température et de vitesse de chauffage élevées favorise la formation de gaz. Plus particulièrement, elle favorise la formation de H_2 et défavorise la formation d'hydrocarbures. En gazéification, l'injection de vapeur d'eau permet de produire un gaz de pouvoir calorifique plus élevé que lorsque l'air est injecté seul. Elle permet également d'obtenir une plus grande quantité de H_2 . Très souvent, l'air et la vapeur d'eau sont injectés ensemble. L'air apporte l'énergie nécessaire au vaporeformage des gaz et des vapeurs condensables ainsi qu'à la gazéification du char à la vapeur d'eau.

Si les conditions opératoires conditionnent la formation des gaz, des vapeurs condensables et du char lors du traitement thermique de la biomasse, la composition de cette dernière joue un rôle tout aussi important. Selon la biomasse utilisée, les produits de pyrolyse et de gazéification sont différents.

Alors est-il possible de prévoir le comportement thermique d'une biomasse en fonction de sa composition ? Plus particulièrement, peut-on prévoir le comportement thermique d'une biomasse en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine ? Les conclusions à ce sujet ne sont pas claires et dépendent beaucoup des dispositifs expérimentaux mis en œuvre.

La matière minérale présente dans la biomasse influence t-elle la pyrolyse et la gazéification ? Il semblerait effectivement que la matière minérale ait un effet significatif sur la température, la vitesse et les mécanismes de dégradation ainsi que sur les rendements en produits de pyrolyse et de gazéification.

Notre travail expérimental, portant sur la pyrolyse rapide à haute température de biomasses ligno-cellulosiques, apportera des réponses à ces deux questions.

Dans le chapitre suivant, nous décrirons les moyens expérimentaux mis en œuvre pour réaliser la pyrolyse rapide de biomasses à haute température. Nous présenterons également les biomasses et composés utilisés durant notre étude.

CHAPITRE III
DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX
ET SOLIDES UTILISES

1 Introduction

Durant la thèse, nous avons utilisé deux types de dispositifs expérimentaux :

- un Réacteur à Flux Entraîné (RFE), dans lequel ont été réalisées des expériences dans des conditions de chimie intrinsèque
- un réacteur tubulaire horizontal, dans lequel ont été réalisées des expériences avec des particules de tailles millimétriques et centimétriques.

Le RFE a été conçu pour :

- imposer aux particules une vitesse de chauffage très élevée
- maîtriser précisément les conditions opératoires et ainsi imposer aux particules une histoire thermique contrôlée
- maîtriser le temps de séjour des gaz et des particules

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, ce type de dispositif présente des conditions opératoires de pyrolyse permettant une production maximale de gaz.

Le four tubulaire horizontal permet de plonger – pendant une durée maîtrisée - une petite quantité de solide dans une enceinte dont la température et l'atmosphère chimique sont contrôlées. Tout comme le RFE, il permet d'imposer aux particules une vitesse de chauffage élevée. L'avantage est qu'il peut être utilisé pour la pyrolyse de particules de grand diamètre. Dans ce cas, les limitations par les transferts au sein de la particule doivent être prises en compte.

Les deux dispositifs cités précédemment, ainsi que les analyseurs de gaz qui ont été utilisés, sont décrits dans ce chapitre. Nous présentons également les composés et les biomasses utilisés pour nos travaux.

2 Réacteur à Flux Entraîné

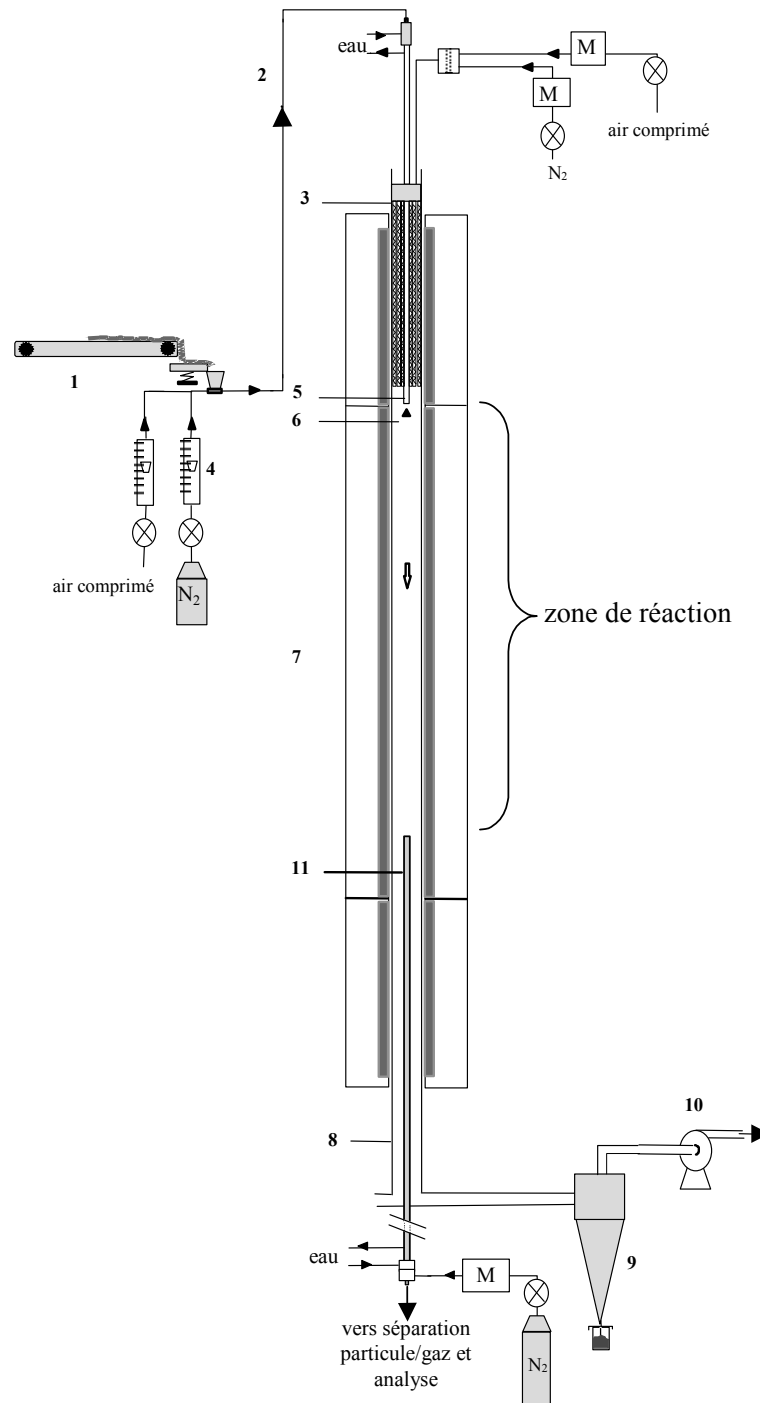
2.1 Description générale

La Figure III-1 montre un schéma descriptif du RFE et permet d'en donner une description.

Pour plus de détails, le lecteur pourra se référer aux travaux qui ont été réalisés précédemment sur ce dispositif [Van De Steene99, Commandré02, Cances06, Dupont06].

Un mélange gazeux, dont on contrôle la nature et le débit à l'aide de débitmètres massiques thermiques, est dans un premier temps préchauffé jusqu'à une température maximale de 1323 K. Ce mélange gazeux, en sortie de préchauffeur, est le vecteur de chaleur et de transport de particules au sein d'un réacteur tubulaire en silicate d'alumine. Ce réacteur, de 2 m de longueur et de 75 mm de diamètre, est placé dans un four électrique trizone qui permet de maintenir l'écoulement isotherme. Pour s'assurer de l'isothermicité du four dans nos conditions de fonctionnement, des mesures de température ont été réalisées à différentes hauteurs le long du réacteur et sous différentes atmosphères. Le dispositif utilisé pour réaliser ces mesures est une canne munie de 4 thermocouples répartis uniformément sur un diamètre horizontal. Afin de tenir compte du rayonnement, un facteur correctif a été appliqué aux mesures fournies par les thermocouples [Commandré02]. L'écart à la consigne est tout le temps inférieur à 100°C. Il est maximal dans la zone proche de l'injection (mélange gaz chaud et gaz froid) et se réduit rapidement pour être inférieur à la dizaine de degrés après 0,5 m [Dupont06].

Les particules solides sont injectées en continu dans le réacteur grâce à une canne d'alimentation refroidie à l'eau. La réaction de pyrolyse va alors se dérouler durant la traversée du réacteur. Les effluents gazeux et les particules solides sont collectés à différentes hauteurs à l'aide d'une canne d'échantillonnage, également refroidie à l'eau. Les effluents gazeux et les particules solides échantillonnées sont en grande partie séparés dans une boîte de décantation. Les particules solides les plus fines et les gaz sont ensuite séparés sur un filtre. En aval de ce filtre, les gaz sont acheminés en continu vers une batterie d'analyseurs.



- | | | |
|----------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 1- Système de dosage | 5- Canne d'alimentation | 9- Cyclone collecteur |
| 2- Transport pneumatique | 6- Dôme de dispersion | 10- Ventilateur |
| 3- Préchauffeur électrique | 7- Four électrique trizone | 11- Canne d'échantillonnage |
| 4- Débitmètres à flotteurs | 8- Tube en silicate d'alumine | M- Débitmètres massiques thermiques |

Figure III-1 : Schéma descriptif du réacteur à flux entraîné [Commandré02]

2.2 Alimentation en solide

Le solide est pesé puis réparti uniformément sur un rail dans lequel l'épaisseur du solide déposé est ajustée grâce à des cales calibrées. Le cordon de solide obtenu est ensuite déposé sur un tapis roulant d'une longueur de 1 m se déplaçant à la vitesse constante de 10 cm/min. Le solide tombe par petit paquet dans un couloir vibrant qui régularise le débit (1 g/min), puis dans un entonnoir débouchant sur un éjecteur. Le solide est entraîné pneumatiquement dans le réacteur à travers une canne d'alimentation refroidie à l'eau. A l'extrémité de cette canne de 6 mm de diamètre intérieur, un dôme de dispersion de 10 mm de diamètre, située à 2,4 mm du point d'injection permet une dispersion uniforme du solide sur la section du réacteur (Figure III-2).

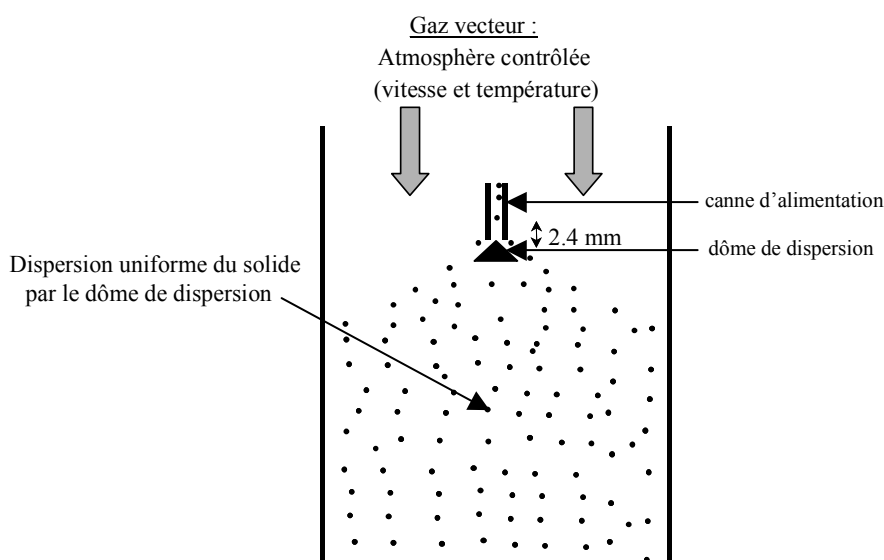


Figure III-2 : Schéma de principe de dispersion du combustible dans le réacteur à flux entraîné [Van De Steene99], [Commandré02]

Au cours de nos expériences, nous avons remarqué que certains produits adhéraient au tapis. Ainsi, le débit de solide injecté dans le réacteur n'était pas correctement contrôlé et ne correspondait pas au débit souhaité initialement. Or, la comparaison des productions de gaz entre chaque composé et chaque biomasse dépend de cette information car les valeurs des débits de solides interviennent dans le calcul des rendements en gaz exprimés en pourcentages massiques du combustible introduit. De manière à connaître finement le débit réellement injecté, nous avons réalisé un étalonnage du tapis par pesée du solide évacué pour chaque produit à pyrolyser, ce qui nous a permis d'évaluer la masse de solide collée au tapis. Le Tableau III-1 donne les quantités de solides réellement injectées dans le réacteur pour chaque

produit utilisé (présentés ultérieurement dans ce chapitre). Elles sont exprimées en pourcentage du débit souhaité initialement. On constate que pour certains solides (comme la lignine alcali et l'herbe), 25 % de la masse peut adhérer au tapis roulant alors que pour d'autres, peu de solide adhère au tapis.

Tableau III-1 : Adhérence au tapis doseur: quantités de solide réellement injectées dans le réacteur en pourcentage du débit souhaité initialement

		% du débit souhaité
Composés	Cellulose microcristalline	83
	Cellulose microcristalline Sigmacell	84,1
	Xylane de bouleau	83,2
	Xylane de hêtre	90,9
	Xylane d'avoine	87,6
	Lignine alcali	74,4
	Lignine de chez Borregaard	81,1
	Lignine de chez Meadwestvaco	84
Biomasses	Sapin/épicéa	92,7
	Hêtre	93,5
	Balle de riz	94,4
	Écorce de bois	91,1
	Herbe	72,7

2.3 Préchauffage de l'écoulement gazeux

L'écoulement gazeux va constituer l'environnement thermique et chimique des particules de solide injectées dans le réacteur. Le préchauffeur est constitué d'un assemblage de résistances électriques et permet de chauffer les gaz par échange convectif. Ce préchauffeur électrique comprend 10 résistances en spirales qui sont introduites dans 10 gaines en alumine (doigts de gant), maintenues autour d'un tube central, lui-même en alumine. Le tube central, qui mesure 22 mm de diamètre extérieur et 3 mm d'épaisseur, maintient la canne d'alimentation au centre du réacteur. Tout autour de lui, les 10 gaines en alumine sont maintenues ensemble en formant une couronne. Ces gaines mesurent 600 mm de long, 12 mm de diamètre extérieur et 2 mm d'épaisseur.

Un schéma descriptif du préchauffeur électrique est donné sur la Figure III-3. La puissance du préchauffeur électrique est de 2,6 kW. La régulation en température est réalisée grâce à un thermocouple (introduit dans une gaine en alumine) qui mesure la température des gaz en sortie du préchauffeur.

Le tube du réacteur est obturé en son sommet par un chapeau en inox centré sur l'extrémité du tube. Un joint à lèvres assure l'étanchéité.

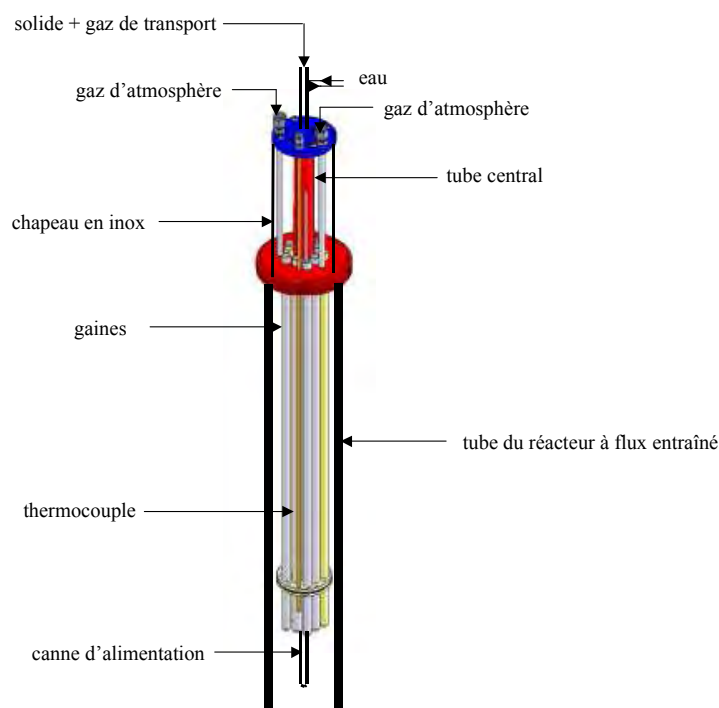


Figure III-3 : Schéma du préchauffeur électrique introduit dans le réacteur à flux entraîné

2.4 Le four

Le réacteur est placé dans un four électrique d'une puissance maximale de 9 kW. Le four mesure 1,65 m de longueur et est chauffé sur 1,5 m. Il peut atteindre une température maximale de 1323 K, contrôlée par trois zones de chauffe. La première et la dernière zone mesurent 0,25 m de longueur alors que la zone centrale mesure 1 m.

2.5 Dispositifs d'échantillonnage

L'échantillonnage des gaz et des solides peut être réalisé par l'intermédiaire de deux cannes d'échantillonnage différentes, toutes les deux refroidies à l'eau pour stopper les réactions chimiques :

- une canne d'échantillonnage conçue pour échantillonner les gaz et une partie des solides à différentes hauteurs, avec un bon contrôle du temps de séjour ;
- une canne « échangeur », conçue pour collecter le maximum de solide possible.

2.5.1 La canne d'échantillonnage

La canne d'échantillonnage, représentée sur la Figure III-4, a été fabriquée en acier inoxydable et mesure 1,80 m de longueur ; elle est d'un diamètre intérieur de 12 mm pour un diamètre extérieur de 34 mm. L'eau de refroidissement est amenée en bout de canne par trois tubes de 1 mm de diamètre intérieur. De l'azote, utilisé pour refroidir brutalement les gaz par dilution, peut également être introduit à l'extrémité de la canne par trois autres tubes. L'enveloppe extérieure de la canne est calorifugée par de la laine céramique afin d'éviter un échange thermique trop intense avec les parois du réacteur, ce qui pourrait perturber le système de régulation du four.

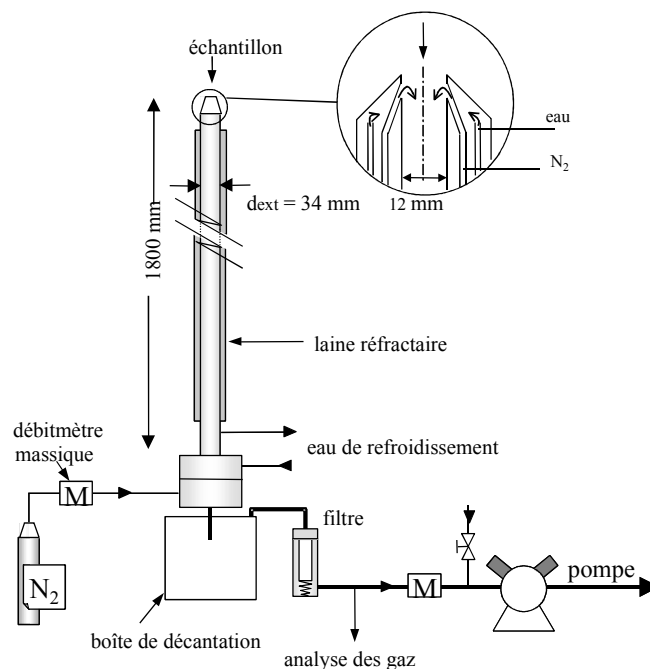


Figure III-4 : Canne d'échantillonnage [Commandré02]

2.5.2 La canne « échangeur »

Certaines expériences réalisées dans le réacteur à flux entraîné nécessitent de collecter la majeure partie des solides de l'écoulement. Par exemple, les expériences de pyrolyse à basse température forment beaucoup de solides et très peu de gaz. Il est donc important de pouvoir collecter une masse importante du solide pour réaliser des analyses de laboratoire. Pour ceci, il est possible d'utiliser une canne d'échantillonnage « échangeur » qui a été conçue durant la thèse du Dr Commandré [Commandré02] et qui est présentée sur la Figure III-5. Cette canne est constituée d'un cylindre extérieur de diamètre 60,3 mm et comporte 19

tubes en inox de 8 mm de diamètre intérieur. Du fait de son large diamètre (proche de celui du réacteur) cette canne peut perturber la température du four. C'est la raison pour laquelle elle n'a été conçue que pour un échantillonnage en sortie de réacteur.

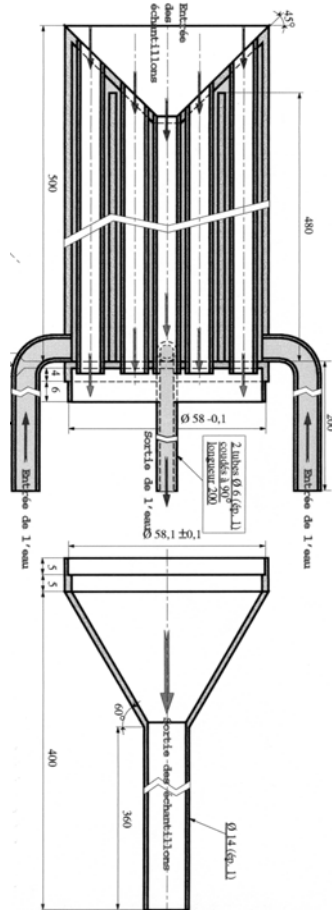


Figure III-5 : Canne « échangeur » [Commandré02]

2.6 Détermination des temps de séjour

2.6.1 Temps de séjour du gaz

Le temps de séjour du gaz est défini par :

$$t_g = \frac{h}{v_g} \quad (III-1)$$

avec

h hauteur de zone réactionnelle m

t_g temps de séjour du gaz s

v_g	vitesse moyenne du gaz dans le réacteur	$m.s^{-1}$
-------	---	------------

La hauteur de la zone réactionnelle correspond à la distance entre l'extrémité de la canne d'alimentation et celle de la canne d'échantillonnage.

Dans le calcul de la vitesse moyenne du gaz, deux hypothèses sont faites :

- le gaz est isotherme et à la température du four
- la variation du débit de gaz due à la réaction chimique est négligeable devant le débit de gaz d'atmosphère.

A partir de la loi des gaz parfaits, le débit volumique du gaz d'atmosphère étant fixé dans les conditions opératoires en $Nm^3.min^{-1}$, on peut calculer le débit volumique du gaz dans le réacteur en $m^3.s^{-1}$ selon :

$$Q_{vol\ gaz} = Q_{N\ vol\ gaz} \times \frac{T_{four} (K)}{T_{réf} (= 273K)} \times \frac{P_{réf} (= 10^5 Pa)}{P_{four}} \times \frac{1}{60} \quad (III-2)$$

avec

P_{four}	pression dans le four	Pa
$Q_{vol\ gaz}$	débit volumique du gaz	$m^3.s^{-1}$
$Q_{N\ vol\ gaz}$	débit volumique du gaz	$Nm^3.min^{-1}$
T_{four}	température du four	K

On en déduit alors la vitesse moyenne du gaz dans le réacteur selon :

$$v_g = \frac{Q_{vol\ gaz}}{\frac{\pi d_{four}^2}{4}} \quad (III-3)$$

avec

d_{four}	diamètre du four	m
------------	------------------	---

Cependant, comme le montre la Figure III-6, la vitesse moyenne des gaz dans la section échantillonnée est différente de la vitesse moyenne du flux total dans le réacteur. En effet, seul 2/3 du débit total du réacteur sont échantillonnés. Ce débit d'échantillonnage est choisi suffisamment important pour s'assurer de la représentativité de l'échantillon prélevé. La vitesse suivant un profil parabolique, la surface de la section échantillonnée peut être calculée.

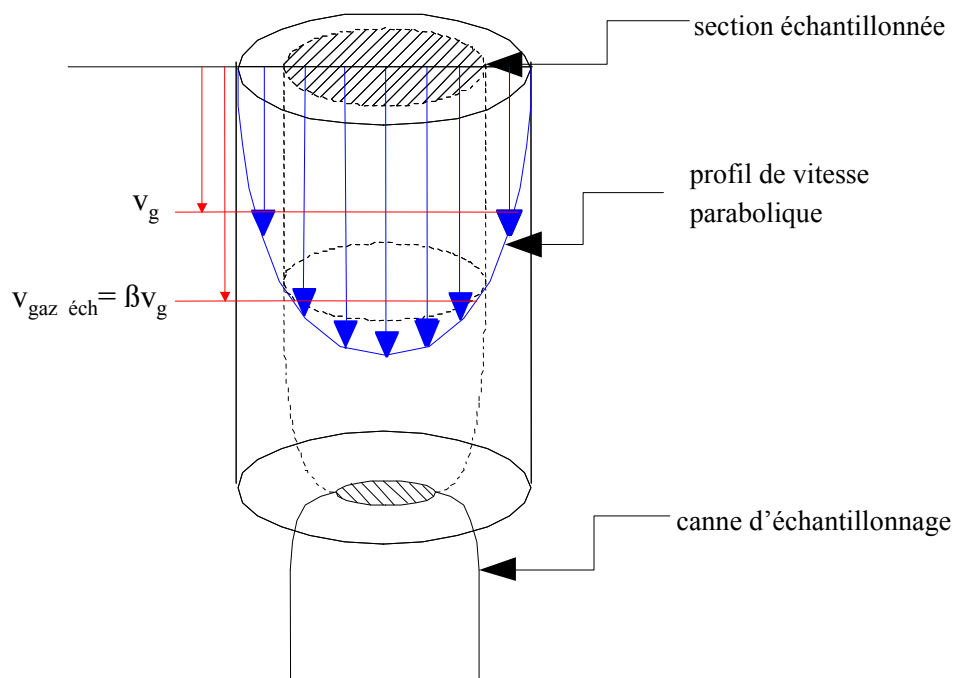


Figure III-6 : Vitesse des gaz et section échantillonnée [Cances06]

Le rapport $\beta = v_{\text{gaz éch}}/v_g$ est de 1,6. Les détails du calcul sont donnés dans le manuscrit de thèse de Cances [Cances06]. On en déduit donc :

$$v_{\text{gaz éch}} = 1,6 \times \frac{Q_{\text{vol gaz}}}{\frac{\pi d_{\text{four}}^2}{4}} \quad (\text{III-4})$$

2.6.2 Temps de séjour du solide

La vitesse de la particule dépend de la vitesse du gaz et de la vitesse de glissement de la particule dans le gaz. Cette dernière est fonction, entre autres, de la masse volumique de la

particule et de sa dimension. Or la particule subit une transformation dans le réacteur, si bien que ces deux propriétés sont susceptibles d'être modifiées entre l'entrée et la sortie. Pour simplifier les calculs du temps de séjour du solide, nous retiendrons les propriétés de la biomasse initiale.

Le temps de séjour d'une particule solide échantillonnée peut être défini simplement par :

$$t_s = \frac{h}{v_p} \quad (III-5)$$

avec

t_s	temps de séjour de la particule échantillonnée	s
v_p	vitesse de la particule échantillonnée	m.s ⁻¹

On suppose que la particule a un mouvement descendant vertical. La vitesse de la particule est alors la somme de deux termes :

Vitesse de la particule échantillonnée = vitesse moyenne du gaz échantillonné + vitesse de glissement de la particule

La vitesse moyenne du gaz échantillonné a été calculée précédemment. Il reste donc à calculer la vitesse de glissement de la particule.

En faisant l'hypothèse de l'accélération nulle, la vitesse de glissement d'une particule (assimilée à la vitesse terminale de chute) peut être calculée en appliquant :

$$\sum \vec{F} = m\vec{a} = \vec{P} + \vec{P}_A + \vec{T} = 0$$

avec :

P	poids
P_A	poussé d'Archimède
T	trainée

On en déduit :

$$\rho_p V_p g - \rho_g V_p g - C_D A_p \rho_p \frac{v_{glis}^2}{2} = 0 \quad (III-6)$$

avec :

V_p	volume de la particule	m ³
A_p	surface de la particule	m ²

ρ_p	masse volumique de la particule	kg.m ³
ρ_g	masse volumique du gaz	kg.m ³
v_{glis}	vitesse de glissement de la particule	m.s ⁻¹
g	accélération gravitationnelle	m. s ⁻²
C_D	coefficient de traînée	-

En régime de Stokes, c'est à dire pour un nombre de Reynolds relatif à la particule Re_p très inférieur à 1, le coefficient de traînée est donné par :

$$C_D = \frac{24}{Re_p} = \frac{24\mu_g}{v_{glis} d_p \rho_p} \quad (III-7)$$

avec :

μ_g	viscosité du gaz	Pa.s
d_p	diamètre de la particule	m

L'équation III-6 devient alors :

$$(\rho_p - \rho_g)V_p g - \frac{12\mu_g A_p}{d_p} v_{glis} = 0 \quad (III-8)$$

Dans le cas d'une particule sphérique, on a :

$$\frac{V_p}{A_p} = \frac{2}{3} d_p \quad (III-9)$$

On obtient donc l'expression de la vitesse de glissement :

$$v_{glis} = g \cdot d_p^2 \cdot \frac{(\rho_p - \rho_g)}{(18 \cdot \mu_g)} \quad (III-10)$$

Lors de nos expériences de pyrolyse, l'ordre de grandeur de la vitesse de glissement de particules de bois est de 0,05 m/s.

3 Four tubulaire

3.1 Description

Le réacteur tubulaire horizontal provient du LCD de Poitiers et a été mis à notre disposition par T. Rogaume. Ce réacteur de type « batch » permet de plonger – pendant une durée maîtrisée - une petite quantité de solide dans une enceinte dont la température et l'atmosphère chimiques sont contrôlées. Le réacteur utilisé pour nos expériences est en quartz ; il a une longueur de 1210 mm et un diamètre interne de 70 mm. La partie chauffée par le four a une longueur de 620 mm (puissance du four = 5760 W). Le solide est déposé dans une « cuillère » mobile en quartz de diamètre 45 mm (longueur de la tige = 850 mm). La vitesse d'introduction de la cuillère dans le réacteur peut être contrôlée afin de maîtriser la vitesse de chauffe de l'échantillon. La Figure III-7 est une photo du four, du réacteur et de la cuillère en quartz. La Figure III-8 montre la cuillère introduite dans le réacteur ouvert pour la photo.



Figure III-7 : Four, réacteur et cuillère en quartz



Figure III-8 : Cuillère introduite dans le réacteur

Contrairement au RFE, la masse de solide résiduel est quantifiable très précisément puisque tout le résidu est récupéré dans la cuillère en fin de pyrolyse. L'intégralité des gaz permanents dégagés par le solide est collectée dans un sac d'échantillonnage et analysée ultérieurement.

Le nombre (ou la quantité) de particules sera choisi de façon à ce que les particules n'interagissent pas entre elles.

Une difficulté est rencontrée dans le cas de particules de petite dimension (taille inférieure à quelques millimètres) : l'inertie thermique de la cuillère ralentit le réchauffement des particules. Pour remédier à ceci, nous avons mis en place une grille en toile métallique de faible maille, dont la masse est très faible et qui permet la circulation du gaz d'atmosphère tout autour de chaque particule. Cette grille est placée en bout de cuillère, comme le montre la Figure III-9.

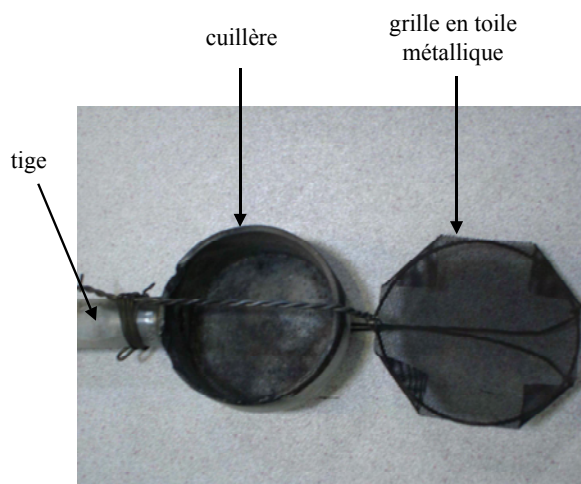


Figure III-9 : Cuillère et grille en toile métallique

3.2 Protocoles expérimentaux

En début d'expérience, une masse connue de bois est déposée dans la cuillère en quartz (Figure III-10). La cuillère est ensuite placée à l'extrémité du réacteur, à l'extérieur de la zone chauffée afin de ne pas commencer la dégradation du bois. L'azote est injecté dans le réacteur avec un débit de 5 NI/min et une purge est réalisée. La sortie du réacteur est reliée aux analyseurs de gaz afin de s'assurer qu'il n'y a pas d'oxygène dans le milieu et que le montage est bien étanche. La pression est contrôlée grâce à un manomètre à eau, placé en entrée du réacteur.

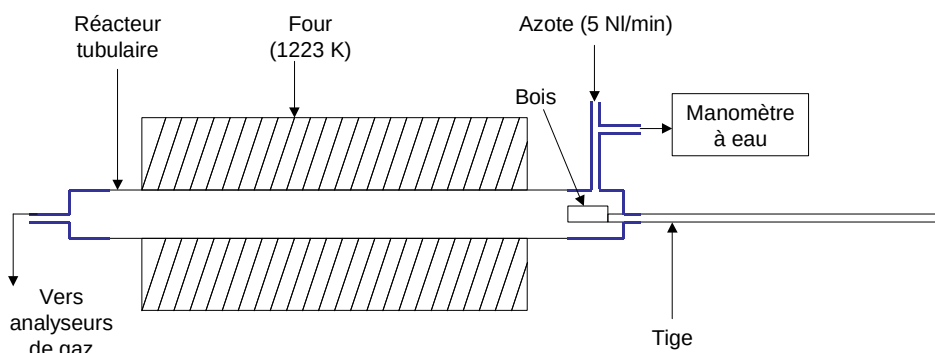


Figure III-10 : Vérification de l'atmosphère inerte

Une fois l'atmosphère contrôlée, la sortie du réacteur est reliée à un sac d'échantillonnage (Figure III-11). La cuillère est ensuite introduite jusqu'au milieu du réacteur et les gaz formés par la pyrolyse sont collectés dans le sac. Le temps de remplissage du sac est fixé (à une valeur supérieure à la durée de pyrolyse complète) afin de connaître avec précision la quantité d'azote contenue dans le sac.

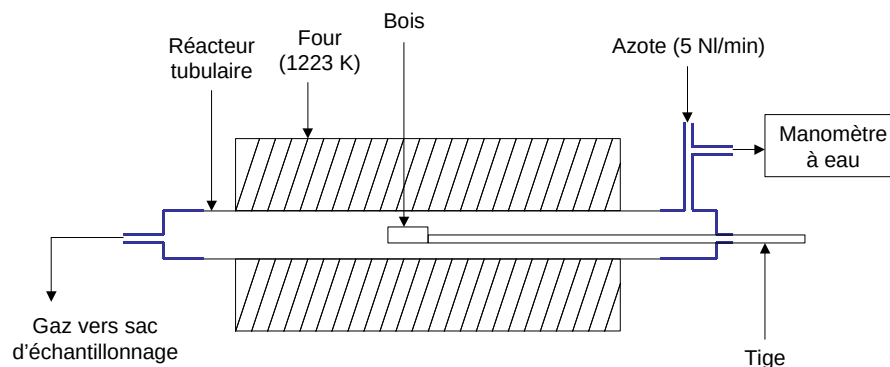


Figure III-11 : Pyrolyse et remplissage du sac d'échantillonnage

Une fois ce temps écoulé, le sac est relié aux analyseurs.

La cuillère est ensuite retirée du four et la quantité de char est pesée.

A partir du volume total de gaz dans le sac et de la mesure de la concentration des gaz, nous pouvons calculer la quantité de chaque gaz formée pour une masse connue de bois.

4 Analyseurs de gaz

Comme nous pouvons le voir sur la Figure III-12 dans laquelle seuls les principaux gaz obtenus en pyrolyse sont mentionnés, les gaz échantillonnés sont distribués vers 5 types d'analyseurs :

- un analyseur de marque COSMA, type Graphite 655, utilisant un détecteur à ionisation de flamme (FID) permettant la mesure des concentrations en hydrocarbures totaux et en méthane. La concentration en hydrocarbures non méthaniques est donnée par différence
- une baie d'analyseurs infrarouge non dispersifs (IRND) de marque SERVOMEX pour quantifier CO, CO₂, SO₂, NO et NO_x
- un analyseur paramagnétique de marque SERVOMEX pour quantifier O₂
- un analyseur infrarouge à transformée de fourier (IRTF) de marque Thermo Optek NICOLET, type AVATAR qui permet de quantifier CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₃H₈, C₆H₆, CO, CO₂, NO₂, NO, N₂O, HCN, NH₃ et SO₂
- un détecteur à conductivité thermique (catharomètre) de marque SERVOMEX, de type K1550, qui permet de quantifier H₂.

5 Biomasses et composés utilisés

5.1 *Sélection des biomasses et des composés utilisés et compositions chimiques*

Pour ces travaux de thèse, nous avons utilisé plusieurs biomasses d'origines diverses ainsi que différentes celluloses, hémicelluloses et lignines (Tableau III-2).

La sélection des différentes biomasses a été réalisée de manière à répondre à plusieurs critères :

- ce sont des biomasses courantes
- elles sont de nature et d'origines diverses (deux biomasses boisées : un bois feuillu et un bois résineux, une écorce de bois et deux biomasses non boisées : herbe et balle de riz)
- leurs compositions en cellulose, hémicellulose et lignine sont variées
- leurs teneurs en matière minérale sont variées

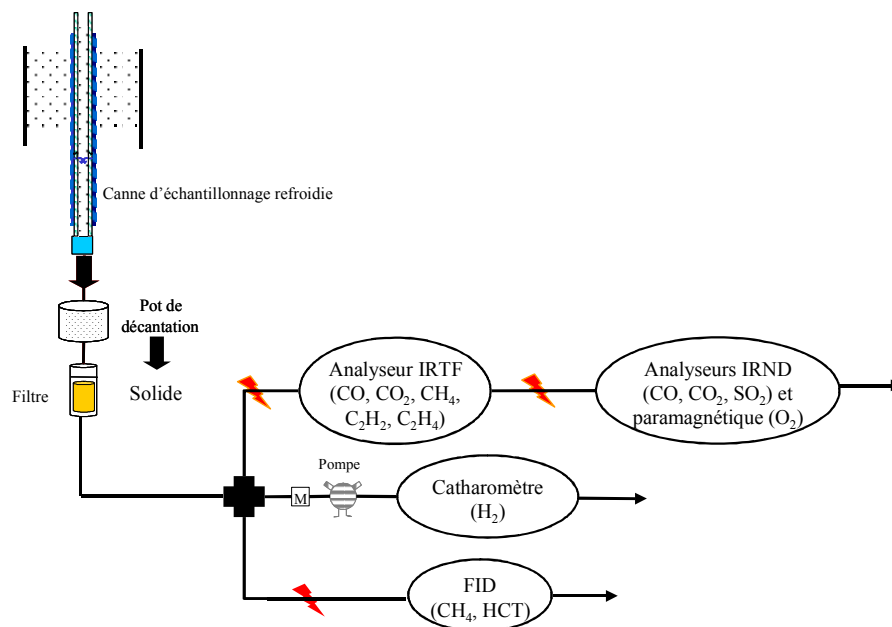


Figure III-12 : Schéma descriptif de l'analyse des gaz

Tableau III-2 : Composés et biomasses utilisés

		Origine
Biomasses	Sapin/épicéa	Société Lignex
	Hêtre 125-200 µm	Société Lignex
	Hêtre 1 mm	Société SPSS
	Hêtre 10 mm	Société AS'BOIS
	Hêtre 20 mm	Société AS'BOIS
	Balle de riz	Camargue, France
	Herbe	Albi, France
	Ecorce	Les Landes, France
Composés	Cellulose microcristalline	Sigma-Aldrich
	Cellulose microcristalline Sigmacell	Sigma-Aldrich
	Xylane de hêtre	Sigma-Aldrich
	Xylane de bouleau	Sigma-Aldrich
	Xylane d'avoine	Sigma-Aldrich
	Lignine alcali	Sigma-Aldrich
	Lignine Meadwestvaco	Meadwestvaco
	Lignine Borregaard	Borregaard LignoTech

Nous avons également choisi des particules de hêtre de tailles différentes (Figure III-13) afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur les produits de pyrolyse. Notre choix s'est porté sur le hêtre car il fait partie des essences de bois dominantes en France.

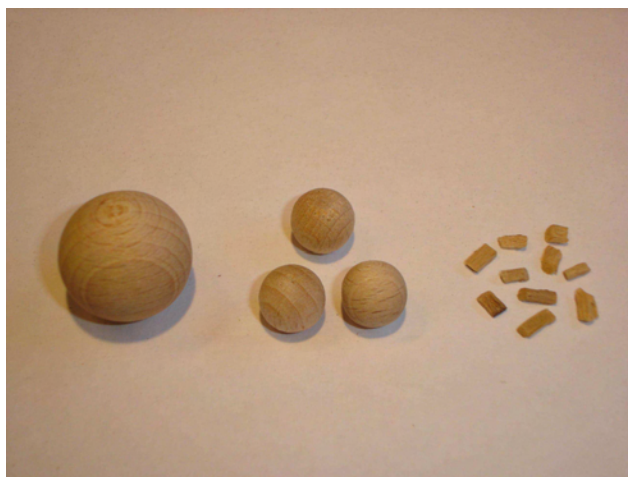


Figure III-13 : Billes de hêtre de 20 mm et 10 mm de diamètre et particules de hêtre de 1 mm

Les composés ont été choisis pour leur diversité. La Figure III-14 est une photo des poudres de cellulose microcristalline, de xylane de hêtre et de lignine alcali. Etant donné qu'il est difficile d'obtenir de l'hémicellulose commerciale, c'est le xylane qui a été utilisé à sa place. Ce composé est fréquemment utilisé comme un composé représentatif de l'hémicellulose.



*Figure III-14 : Poudres de cellulose microcristalline, de xylane de hêtre et de lignine alcali
(de gauche à droite)*

5.1.1 Composition en cellulose, hémicellulose et lignine des différentes biomasses

Etant donné qu'il n'existe pas de norme concernant la mesure des composés de la biomasse (cellulose, hémicellulose et lignine) et que chaque laboratoire a développé sa propre

méthode, nous avons choisi d'utiliser des valeurs trouvées dans la littérature [Ecn06], [Williams99]. Il existe donc des incertitudes sur la composition de ces biomasses, en particulier sur celle de l'herbe qui peut énormément varier selon le climat ou le moment de la récolte. Cependant, même si la composition de l'herbe est peu précise, il est connu qu'elle contient en général très peu de lignine et beaucoup de cellulose. Par exemple, Fahmi et al. ont utilisé plusieurs espèces d'herbe dans le cadre de leurs travaux sur la combustion et la pyrolyse ; la proportion de lignine était comprise entre 2 et 6 % seulement [Fahmi07].

La Figure III-15 représente les proportions de chaque composé dans les cinq biomasses sur une base daf (dry ash free : sèche et sans matière minérale). L'écorce contient beaucoup de lignine alors que l'herbe en contient très peu. Cette dernière contient par contre beaucoup de cellulose et d'hémicellulose. Parmi les cinq biomasses, c'est le mélange sapin-épicéa qui contient le moins d'hémicellulose.

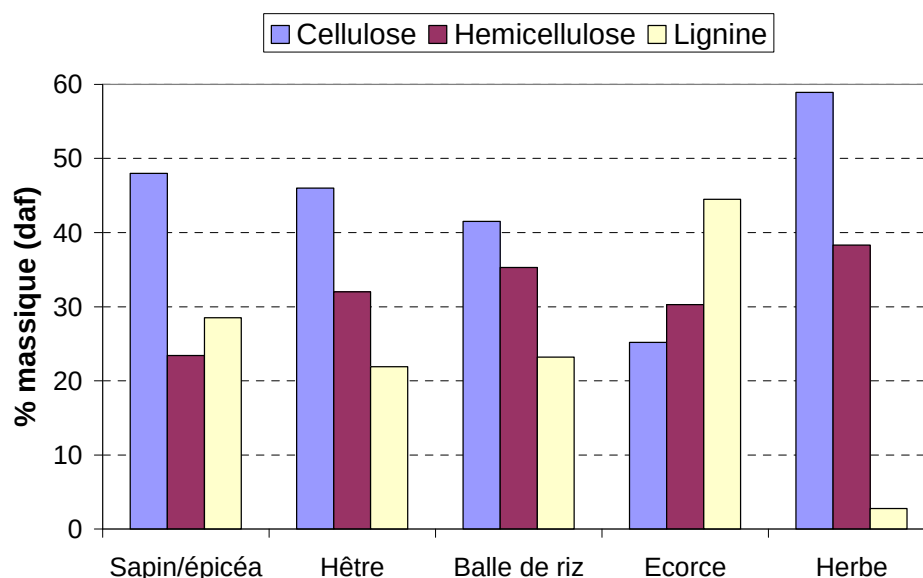


Figure III-15 : Proportion de chaque composé - cellulose, hémicellulose et lignine - dans les cinq biomasses sur une base daf

5.1.2 Analyse immédiate et analyse ultime

L'analyse immédiate d'un solide permet de déterminer les pourcentages de matière minérale, de matières volatiles et de char (carbone fixe) présents dans ce solide. Elle est réalisée selon les normes suivantes :

- la norme NF M 03-003 pour la teneur en cendres, déterminée en quantifiant la masse de solide restante après oxydation d'un gramme de solide pendant 2 h à 1088 K et sous air [AFNOR94]. Nous considérons que la quantité de cendres

recueillie après oxydation correspond à la quantité de matière minérale présente initialement dans le solide.

- la norme NF M 03-004 pour le pourcentage de matières volatiles (MV), déterminé en quantifiant la perte de masse du solide (1 g) après 7 min de pyrolyse à 1173 K [AFNOR03]
- la norme NF M 03-006 pour le pourcentage de carbone fixe, le complément à 100 de la somme des teneurs en humidité, cendres et matières volatiles [AFNOR94b] :

$$C_{\text{fix}} = 100 - \text{cendres} - \text{MV}$$

L'analyse ultime d'un solide permet de déterminer les pourcentages de carbone (C), d'hydrogène (H), d'azote (N) et de soufre (S) présents dans ce solide. Le pourcentage d'oxygène (O) peut être mesuré, mais il est généralement calculé comme étant le complément à 100 de la somme des pourcentages en carbone, hydrogène, azote, soufre et cendres.

Le Tableau III-3 présente les analyses ultimes (sur base daf) et immédiates (sur base sèche) des biomasses et des composés utilisés durant la thèse.

Concernant les composés :

- Les analyses immédiates sont parfois très différentes d'un composé à un autre. Le taux de MV est compris entre 45 % pour la lignine Borregaard et 94,8 % pour la cellulose microcristalline. Le taux de carbone fixe est de l'ordre de 40 % pour les trois lignines alors qu'il est de l'ordre de 5 à 6 % seulement pour les deux celluloses. Les xylanes, quant à eux, ont des taux de MV et de carbone fixe compris entre ceux des celluloses et des lignines.

Concernant la matière minérale, les celluloses n'en contiennent pas alors que les xylanes et les lignines en contiennent entre 2,4 et 13,5 %.

- Les analyses ultimes montrent que les teneurs en azote et en soufre des composés sont faibles comparativement aux teneurs en carbone, oxygène et hydrogène.

La teneur en carbone des composés est comprise entre 44,3 et 66,7 %, celle en oxygène entre 26,1 et 49,9 % et celle en hydrogène entre 4,2 % et 5,8 %. Les lignines possèdent les teneurs en carbone les plus élevées et les teneurs en oxygène les plus faibles.

Il existe donc des différences au niveau des compositions chimiques des celluloses, des xylanes et des lignines. Le plus surprenant est qu'il existe de grandes différences au sein d'une même famille de composés. Par exemple, la lignine Meadwestvaco contient beaucoup moins d'oxygène et beaucoup plus de carbone que la lignine alcali. Ceci laisse supposer que

ces deux lignines n'auront pas les mêmes comportements pyrolytiques. Parmi les xylanes, les différences de composition chimique sont moins importantes. Quant aux celluloses, ce sont les deux composés qui ont les compositions chimiques les plus proches.

Il n'existe donc pas une seule cellulose, une seule hémicellulose et une seule lignine mais plusieurs celluloses, plusieurs hémicelluloses et plusieurs lignines d'origines diverses et de compositions chimiques différentes. Toutefois, les différences de composition chimique observées ici entre composés ou au sein d'une même famille de composés peuvent être dues aux procédés d'extraction, connus pour altérer la nature des composés.

Tableau III-3 : Analyse ultime et analyse immédiate des composés et des biomasses utilisés

		Analyse ultime (% massique daf)					Analyse immédiate (% massique sur base sèche)		
		C	H	N	S	O	Cendres	Matières volatiles	Carbone Fixe
Composés	Cellulose microcristalline	44,4	5,8	0,3	0,1	49,3	0	94,8	5,2
	Cellulose microcristalline Sigmacell	44,5	5,6	0,3	0,1	49,5	0	94,1	5,9
	Xylane de bouleau	46,7	5,7	0,2	0	47,4	4,1	73,3	22,6
	Xylane de hêtre	44,3	5,4	0,3	0	49,9	4,8	75,3	19,9
	Xylane d'avoine	44,8	5,6	0,04	0	49,5	10,1	71,1	18,8
	Lignine alcali	56,6	4,2	0,5	1,6	37,1	10	49,9	40,1
	Lignine Borregaard	65	4,9	0,6	0,8	28,7	13,5	45	41,5
	Lignine Meadwestvaco	66,7	5,6	1,1	0,5	26,1	2,4	58,9	38,7
Biomasses	Hêtre	46,1	5	0,03	0	48,9	0,5	84,3	15,2
	Hêtre II	50,3	4,9	0	0	44,8	0,2	83,2	16,6
	Hêtre 1 mm	50,9	5,1	0,5	0	43,5	0,3	84,7	15
	Hêtre 10 mm	49,6	5,5	0,5	0	44,4	0,2	86,3	13,5
	Hêtre 20 mm	49,5	5,6	0,3	0	44,6	0,3	86,8	12,9
	Mélange sapin-épicéa	49,1	5,5	0	0	45,4	0,4	82,9	16,7
	Balle de riz	50,7	6,4	0,9	0,06	42	15,2	61,8	23
	Ecorce	55,3	4,6	0,6	0	39,6	4,9	65,3	29,8
	Herbe	45,5	6	3,2	0	45,4	8,5	74,5	17

Concernant les biomasses :

- Les analyses immédiates des biomasses boisées sont assez semblables. Les bois contiennent très peu de matière minérale et plus de 80 % de MV. Le hêtre contient tout de même 2,5 fois plus de matière minérale que le hêtre II, alors qu'ils proviennent du même fournisseur mais à des dates différentes. Les biomasses non boisées contiennent plus de matière minérale (au minimum 10 fois plus), moins de MV et davantage de carbone fixe.

- Les analyses ultimes montrent que la teneur en carbone est comprise entre 45,5 % pour l'herbe et 55,3 % pour l'écorce. La teneur en hydrogène est comprise entre 4,6 % pour l'écorce et 6,4 % pour la balle de riz et celle en oxygène entre 39,6 % pour l'écorce et 48,9 % pour le hêtre. A l'instar des analyses immédiates, les analyses ultimes des biomasses boisées sont assez semblables.

5.2 Préparation de la tranche granulométrique utilisée

5.2.1 Les composés purs

Les composés purs ont été tamisés pour obtenir une tranche granulométrique comprise entre 50 et 125 micromètres. La limite inférieure de 50 micromètres est fixée par des contraintes expérimentales de transport pneumatique dans le Réacteur à Flux Entraîné. La limite haute est fixée à 125 micromètres pour pouvoir considérer que nous sommes dans des conditions de chimie intrinsèque lors de la pyrolyse. Aucune opération de broyage n'a été nécessaire en laboratoire car les produits ont été reçus sous forme de poudre.

5.2.2 Les biomasses

Les biomasses utilisées ont été tamisées à partir de la poudre livrée par le fournisseur pour obtenir une tranche granulométrique comprise entre 50 et 125 micromètres. Seule l'herbe a nécessité des opérations préalables de séchage (étuve à 378 K) et de broyage (utilisation d'un broyeur à mortier électrique).

Les particules de hêtre de 1 mm, utilisées pour les expériences dans le four tubulaire horizontal, ont été triées parmi un lot de particules dont la taille était comprise entre 0,5 et 2 mm. Le tri a été réalisé à la main, à l'aide d'un pied à coulisse.

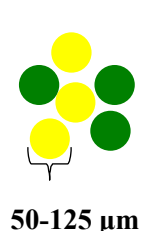
Les particules de hêtre de 10 mm et 20 mm ont été achetées sous forme de billes. Aucune opération de préparation n'a été nécessaire.

5.3 Préparation des mélanges de composés

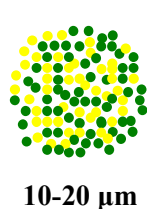
Des mélanges de trois composés ainsi que des mélanges de composés deux à deux (avec des proportions en masse identiques de chaque composé) ont été réalisés dans le but de mettre en évidence d'éventuelles interactions entre les composés durant la pyrolyse. Deux types de mélanges ont été réalisés : un mélange simple et un mélange intime. La procédure de préparation des mélanges de composés deux à deux est présentée sur la Figure III-16 ; la procédure de préparation des mélanges de trois composés est identique :

- Dans le mélange simple, les composés sont mélangés manuellement.
- Dans le mélange intime, les composés sont mélangés manuellement pour former un mélange simple, puis co-broyés pour obtenir des particules de l'ordre de la dizaine de μm . Le co-broyage s'effectue dans un broyeur à boulets : les solides sont écrasés par des boulets libres dans une jarre cylindrique en rotation. Le mélange est ensuite compacté à l'aide d'une presse uni-axiale (INSTRON 5567) en appliquant une charge de compression de 15 kN (pression d'environ 210 bars). On obtient alors une pastille de 3 cm de diamètre qui est ensuite désagglomérée en la broyant dans un mortier à l'aide d'un pilon. Enfin, le mélange obtenu est tamisé pour retenir une granulométrie comprise entre 50 et 125 μm .

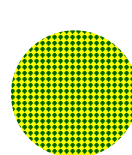
Mélange 1: simple



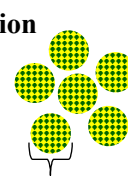
co-broyage



compactage



désagglomération



Mélange 2 : intime

Figure III-16 : Procédure de préparation des mélanges

5.4 Préparation du hêtre « lavé » et du hêtre « imprégné »

Des expériences ont été réalisées avec du hêtre II « lavé » d'une part, afin d'éliminer une partie des minéraux du bois, et du hêtre II « imprégné » d'autre part, dans le but d'enrichir le bois en minéraux.

Le hêtre « lavé » est préparé de la façon suivante :

15 g de hêtre (tamisé) sont placés dans 400 ml d'eau distillée pendant 24h. Après filtration, le bois est placé à l'étuve à 378 K jusqu'à évaporation complète de l'humidité.

Le hêtre « imprégné » est préparé de la façon suivante :

Dans un premier temps, 25 g de cendres de paille sont placés dans 400 ml d'eau distillée pendant 24h afin de concentrer l'eau en minéraux. Après filtration, 15 g de hêtre sont placés dans l'eau concentrée en minéraux pendant 24h. Le bois « imprégné » est ensuite filtré puis séché à l'étuve à 378 K jusqu'à évaporation complète de l'humidité.

Nous savons que certains composés du bois - autres que la matière minérale - sont solubles dans l'eau. C'est surtout le cas des hémicelluloses et des extractibles. Par conséquent, les traitements du bois par lavage d'une part et imprégnation d'autre part, ne modifient pas seulement la teneur en matière minérale : ils peuvent également modifier la composition du bois en cellulose, hémicellulose, lignine et extractibles. Le lavage du bois et l'imprégnation du bois en minéraux ont par conséquent été réalisés avec des protocoles identiques d'un point de vue des durées ainsi que des quantités d'eau et de bois. Nous espérons ainsi que la modification de composition du bois sera identique pour les deux traitements. Ainsi, s'il existe des différences entre les rendements en gaz du bois lavé et ceux du bois imprégné, elles pourront être attribuées uniquement à un effet de la matière minérale, et non à une modification de la composition du bois.

Les résultats obtenus pour les deux traitements sont les suivants :

- Après lavage à l'eau, le hêtre II contient 0,2 % de matière minérale, tout comme le bois initial. Toutefois, nous savons que la perte de masse totale due au lavage est d'environ 8,2 %. La perte de masse de la matière minérale due au lavage est seulement d'environ 0,02 %.
- Après imprégnation, le bois contient 1,2 % de matière minérale. Il contient donc 6 fois plus de matière minérale que le bois initial. L'imprégnation du bois a été efficace.

Les solutions de lavage et d'imprégnation ont été analysées par ICP-AES (Spectrométrie d'Emission Atomique Couplée à un Plasma Induit). Ce type d'instrument rend possible l'analyse de près de 70 éléments du tableau périodique, pour des concentrations allant des traces au %. Les éléments analysés dans le cadre de nos travaux sont : Al, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, P, et Ti.

La solution de lavage du bois contient K et Ca uniquement. Le lavage provoque donc une réduction du pourcentage de K et de Ca dans le bois.

La solution d'imprégnation contient :

- principalement K
- Cr : environ 0,3 % de la masse de cendres de paille trempées dans l'eau distillée
- Ca, Na et P : 0,09 % des cendres de paille pour Ca et 0,025 % pour Na et P.

Ces éléments sont donc susceptibles d'être imprégnés dans le bois.

Les résultats de l'analyse nous permettent également d'affirmer que Al, Cu, Fe, Mg, Ni et Ti ne sont pas présents dans le bois imprégné.

6 Conclusion

Le premier dispositif utilisé pour nos expériences est un Réacteur à Flux Entraîné. Ce dispositif, mis au point lors de travaux antérieurs, permet d'imposer au solide des vitesses de chauffage très élevées, avec un contrôle de la température, de l'atmosphère et du temps de séjour. C'est dans ce dispositif expérimental qu'ont été réalisées les expériences du chapitre IV et du chapitre V : expériences en situation de chimie intrinsèque.

Le deuxième dispositif est un réacteur tubulaire horizontal. Il permet de plonger – pendant une durée maîtrisée - une petite quantité de solide dans une enceinte dont la température et l'atmosphère chimique sont contrôlées. Le solide est déposé dans une « cuillère » mobile. Ce dispositif expérimental permet la pyrolyse de particules de gros diamètres tout en pesant finement la masse de solide résiduelle. C'est dans ce dispositif expérimental qu'ont été réalisées les expériences du chapitre VI : expériences avec des particules de hêtre de tailles millimétrique et centimétrique.

Les biomasses et composés utilisés dans nos travaux ainsi que les méthodes de préparation des mélanges et les méthodes de lavage et d'imprégnation du bois ont également été détaillés dans ce chapitre.

La détermination des conditions opératoires de pyrolyse en RFE, retenues dans la suite des travaux, fera l'objet du chapitre suivant. Nous étudierons l'influence des deux principaux paramètres opératoires que sont la température et la vitesse de chauffage sur les rendements en gaz de pyrolyse. Nous verrons également dans quelle mesure le débit des particules injecté dans le RFE, ainsi que l'humidité et la taille de ces particules, influencent ou non les rendements en gaz. Une fois les conditions opératoires déterminées, nous entamerons les recherches visant à dégager une corrélation entre les rendements en gaz de pyrolyse d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque et sa composition.

CHAPITRE IV

PREVISION DES RENDEMENTS EN GAZ

D'UNE BIOMASSE LIGNO-CELLULOSIQUE

EN FONCTION DE SA COMPOSITION

1 Introduction

Les biomasses ligno-cellulosiques regroupent un ensemble de biomasses variées de part leurs origines et leurs compositions. Cette variabilité dans la composition des biomasses entraîne une variabilité des rendements en produits de pyrolyse.

Pouvoir prévoir le rendement en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition est d'un grand intérêt pour l'optimisation des rendements énergétiques des procédés de conversion thermochimique de la biomasse.

Dans ce chapitre, nous tentons de développer un outil de prévision des rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition. Deux approches sont retenues :

- en fonction de sa composition en C, H et O. En effet, nous avons vu dans le chapitre 2 que la biomasse est un matériau constitué en majeure partie de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.
- en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. En effet, la biomasse ligno-cellulosique est composée principalement de trois polymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Les expériences de pyrolyse sont réalisées dans des conditions dites de chimie intrinsèque pour ne pas faire intervenir de limitation par les transferts de masse et de chaleur. Elles sont également réalisées dans des conditions de température et de vitesse de chauffage élevées, favorisant la formation de gaz. Ces conditions opératoires font l'objet de la partie qui suit.

2 Détermination des conditions opératoires

Les conditions opératoires ont été déterminées grâce à des expériences de pyrolyse réalisées dans le RFE avec la cellulose microcristalline. La cellulose ayant une structure relativement simple, elle est souvent considérée dans la littérature comme le matériau idéal pour étudier la pyrolyse de la biomasse. C'est la raison pour laquelle nous l'avons choisie comme matériau de référence.

Durant chaque expérience, un seul paramètre sera modifié, tel que la température, le temps de séjour ou le diamètre des particules.

2.1 Influence de la température

La Figure IV-1 présente les rendements massiques en gaz (sur base daf) obtenus après des expériences de pyrolyse dans le RFE en fonction de la température et pour un temps de séjour de l'ordre de 2 s.

La production d'hydrogène est nettement favorisée à haute température. L'hydrogène n'apparaît pas avant 823 K et son rendement augmente de 65 % entre 1023 K et 1223 K. Cette évolution (entre 1023 K et 1223 K) est accompagnée d'une augmentation de la quantité de C_2H_2 et d'une diminution de la quantité de C_2H_4 . Ceci laisse penser qu'à partir d'une température voisine de 1023 K, C_2H_4 se craque en C_2H_2 et en H_2 .

La quantité de CO_2 formée augmente avec la température. Les quantités de CO et CH_4 augmentent jusqu'à 1023 K puis se stabilisent.

Enfin, la quantité totale de gaz augmente jusqu'à 1023 K pour atteindre une valeur égale à 75 % de la masse de cellulose initiale puis se stabilise. Cependant, tous les gaz de pyrolyse n'ont pas été analysés.

Dans la suite des travaux, nous réaliserons nos expériences à 1223 K dans le but de produire un maximum de gaz.

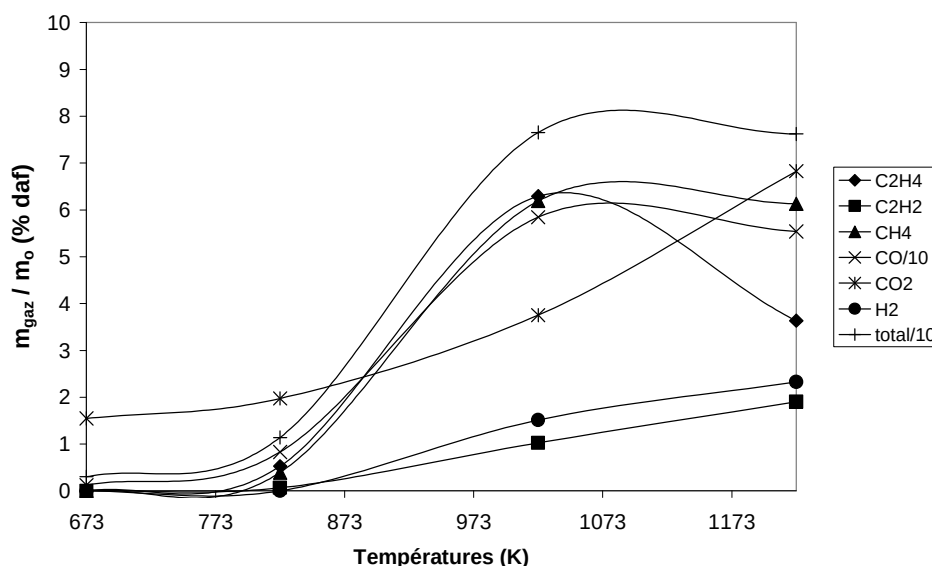


Figure IV-1 : Pyrolyse de la cellulose à 90 cm du dôme de dispersion entre 673 K et 1223 K

2.2 Influence du temps de séjour

La Figure IV-2 représente les quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse à 1223 K de la cellulose en fonction du temps de séjour. Les expériences ont été réalisées pour quatre temps de séjours, correspondant à quatre hauteurs d'échantillonnage des gaz : 30 cm, 50 cm, 70 cm et 90 cm. On constate que les quantités de gaz formées sont pratiquement constantes en fonction du temps de séjour. Par conséquent, la pyrolyse de la cellulose peut être considérée comme terminée à un temps de séjour court, inférieur à 0,7 s.

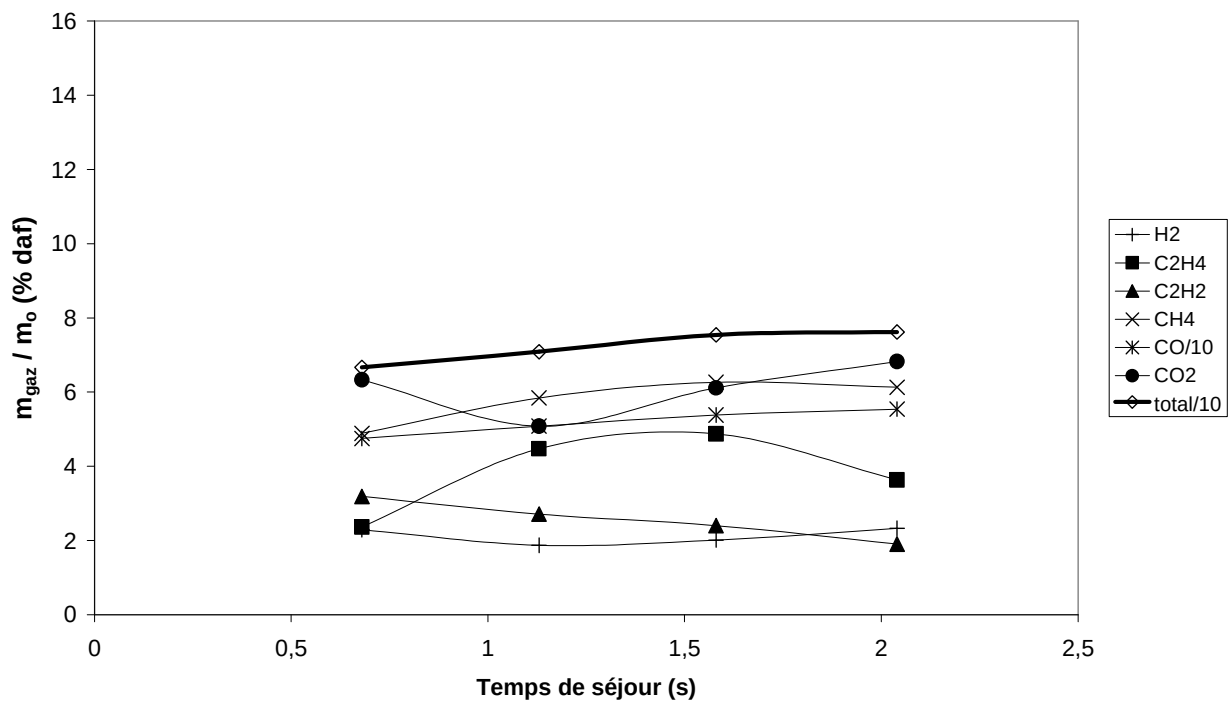


Figure IV-2 : Quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse à 1223 K de la cellulose en fonction du temps de séjour

Toutefois, les résultats de simulations réalisées grâce au logiciel FactSage, non présentés ici, ont montré que dans nos conditions de pyrolyse, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint au sein de la phase gaz. Ceci a également été montré par Dupont et al. [Dupont07]. On ne peut donc pas attendre d'un simple calcul d'équilibre de prévoir la composition des gaz de pyrolyse d'une biomasse en fonction de sa composition.

Dans la suite des travaux, nous réaliserons les expériences en échantillonnant les gaz à une distance de 90 cm du dôme de dispersion, correspondant à un temps de séjour de l'ordre de 2 s, conditions dans lesquelles les expériences s'avèrent les plus reproductibles.

2.3 Influence de la vitesse de chauffage

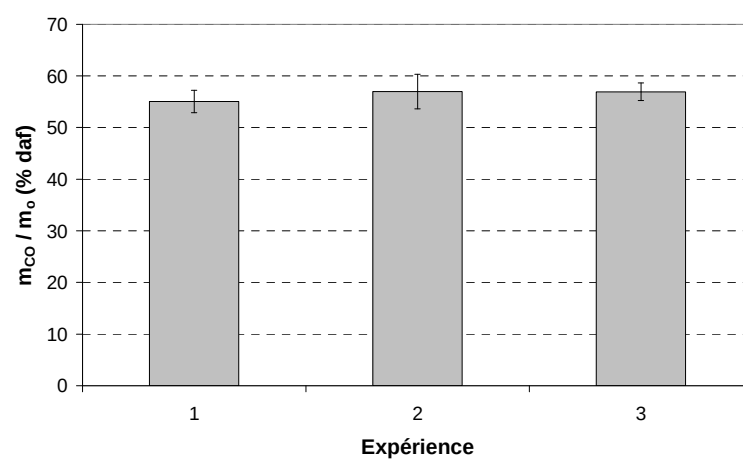
Trois expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence de la vitesse de chauffage sur la pyrolyse de la cellulose à 1223 K. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau IV-1. La vitesse de chauffage a été modifiée en faisant varier le débit de gaz vecteur (préchauffé à la température du four) d'une part et le débit de gaz de transport (à température ambiante) d'autre part. En effet, le mélange du gaz de transport froid avec le gaz vecteur chaud conditionne la vitesse de chauffage des particules [Van de steene00]. Plus la proportion de gaz chaud dans le mélange gazeux est grande, plus les particules subissent une vitesse de chauffage élevée à son contact. L'expérience 1 est l'expérience retenue comme référence. Dans l'expérience 2, le débit de gaz vecteur a été multiplié par 2. Dans l'expérience 3, le débit de gaz de transport a été divisé par 2.

Tableau IV-1 : Expériences de pyrolyse de la cellulose à 1223 K avec différents débits de gaz

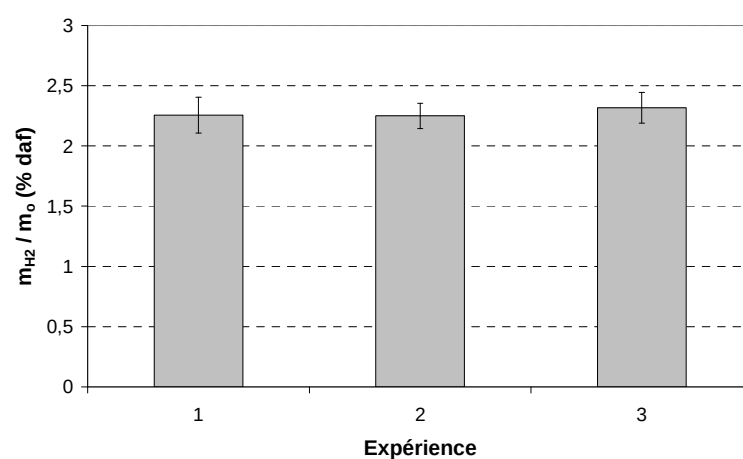
Expérience	1	2	3
Débit de gaz vecteur (Nl/min)	12	24	12
Débit de gaz de transport (Nl/min)	2	2	1
Débit de solide (g/min)	1	1	1

La Figure IV-3 représente les quantités de CO, de H₂ et de CH₄ formées lors des expériences de pyrolyse 1, 2 et 3. Ces trois gaz sont choisis comme référence car :

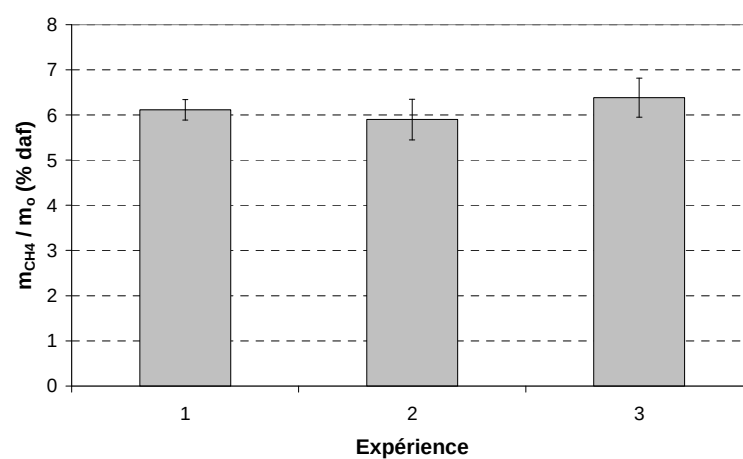
- CO est le gaz formé en quantité majoritaire ;
- H₂ est le gaz le plus intéressant du point de vue énergétique ;
- CH₄ est un gaz très difficile à reformer ; il est souvent considéré avec attention.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-3 : Quantités de CO (a), de H₂ (b) et de CH₄ (c) formées lors des expériences 1, 2 et 3

Les expériences ont été réalisées plusieurs fois (au moins trois fois). Les incertitudes (*inc*) par rapport aux valeurs moyennes des rendements en gaz, représentées sur chaque figure, sont calculées comme suit :

$$inc = \frac{\sum_{i=1}^n |X_{moy} - X_i|}{n} \quad (IV-1)$$

avec X_{moy} : valeur moyenne du rendement en gaz

X_i : valeur du rendement en gaz pour l'expérience i

n : nombre d'expériences

Dans la suite des travaux, les incertitudes seront calculées de la même manière.

Les résultats montrent que les quantités de gaz formées sont peu affectées par les changements de débits de gaz. Une modification de la vitesse de chauffage n'influence donc pas la formation de gaz lors de la pyrolyse de la cellulose à 1223 K. Toutefois, ceci est valable uniquement dans nos conditions de pyrolyse, qui correspondent dans tous les cas à des conditions de vitesses de chauffage très élevées. Dans le même réacteur, Van de Steene et al. ont évalué la vitesse de chauffage de particules de charbon à environ 2800 K/s [Van de Steene00].

2.4 Influence du débit de solide injecté

Les solides étant introduits froids dans le réacteur, le débit de solide peut modifier la vitesse de chauffage des particules. Dans le même cadre que les expériences précédentes, nous avons réalisé des expériences dans lesquelles les débits de gaz et de solides sont modifiés, toutes les autres conditions opératoires étant conservées.

Quatre expériences ont été réalisées dans le but d'étudier l'influence du débit de solide sur la pyrolyse de la cellulose à 1223 K. Les conditions expérimentales sont regroupées dans le Tableau IV-2. Les expériences 1 et 2 correspondent à celles de la partie précédente (Influence de la vitesse de chauffage). Entre les expériences 1 et 1 bis ainsi qu'entre les expériences 2 et 2 bis, le débit de solide a été divisé par 2.

Tableau IV-2 : Expériences de pyrolyse de la cellulose à 1223 K avec différents débits de solide

Expérience	1	1 bis	2	2 bis
Débit de gaz vecteur (Nl/min)	12	12	24	24
Débit de gaz de transport (Nl/min)	2	2	2	2
Débit de solide (g/min)	1	0.5	1	0,5

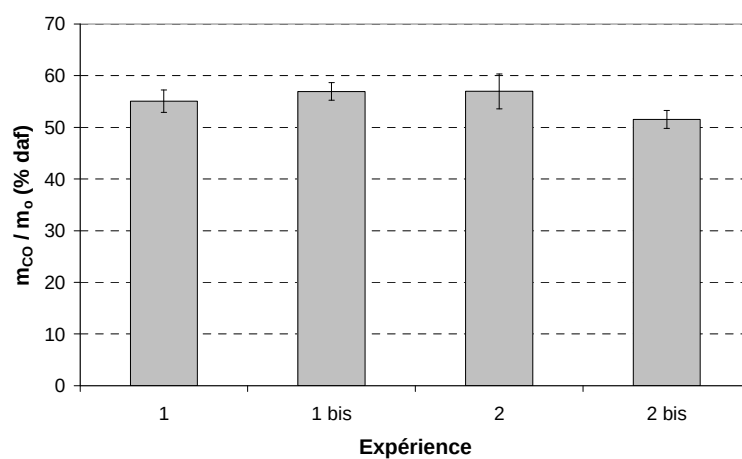
La Figure IV-4 représente les quantités de CO, de H₂ et de CH₄ formées lors des expériences de pyrolyse 1, 1 bis, 2 et 2 bis.

Les résultats montrent que les quantités de gaz formées sont peu affectées par les changements de débits de solide. Une légère différence est observée pour le CH₄ entre l'expérience 2 et l'expérience 2 bis mais reste dans l'ordre de grandeur des erreurs expérimentales.

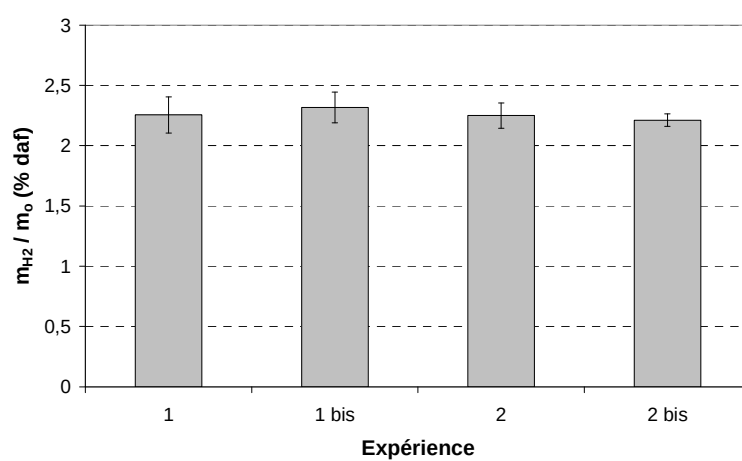
Dans la suite des travaux, les expériences seront réalisées dans les conditions de référence (expérience 1), c'est à dire avec :

- un débit de gaz vecteur de 12 Nl/min,
- un débit de gaz de transport de 2 Nl/min,
- un débit de solide de 1g/min.

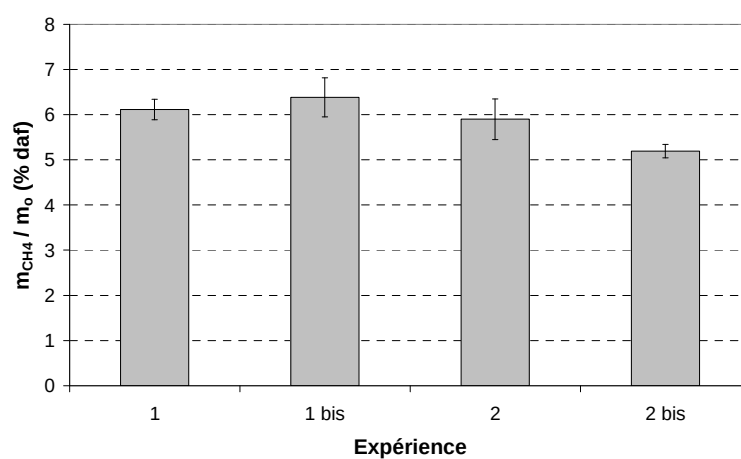
Etant données les similitudes des résultats entre l'expérience 1 et l'expérience 1 bis, quelques expériences pourront éventuellement être réalisées avec un débit de solide de 0,5 g/min si l'injection du solide dans le RFE est délicate (problèmes de bouchage de la canne d'alimentation) ou si la quantité disponible de solide à caractériser est faible.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-4 : Quantités de CO (a), H_2 (b) et CH_4 (c) formées lors des expériences de pyrolyse 1, 1 bis, 2 et 2 bis

2.5 Influence de l'humidité du solide

Entre deux campagnes d'essais, nos produits sont conservés dans des récipients fermés sans être placés dans un dessiccateur. Leur taux d'humidité peut donc légèrement varier au cours du temps. Nous souhaitons savoir si une variation du taux d'humidité de nos produits peut entraîner une variation des rendements en gaz de pyrolyse.

Pour ceci, des essais ont été réalisés avec de la cellulose humide contenant 5 % d'eau et avec de la cellulose séchée jusqu'à obtention d'une masse constante au cours du temps. La Figure IV-5 représente les quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse de la cellulose en fonction de l'humidité des particules.

Les résultats sont très similaires pour tous les gaz. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'influence de l'humidité sur la production de gaz lors de la pyrolyse.

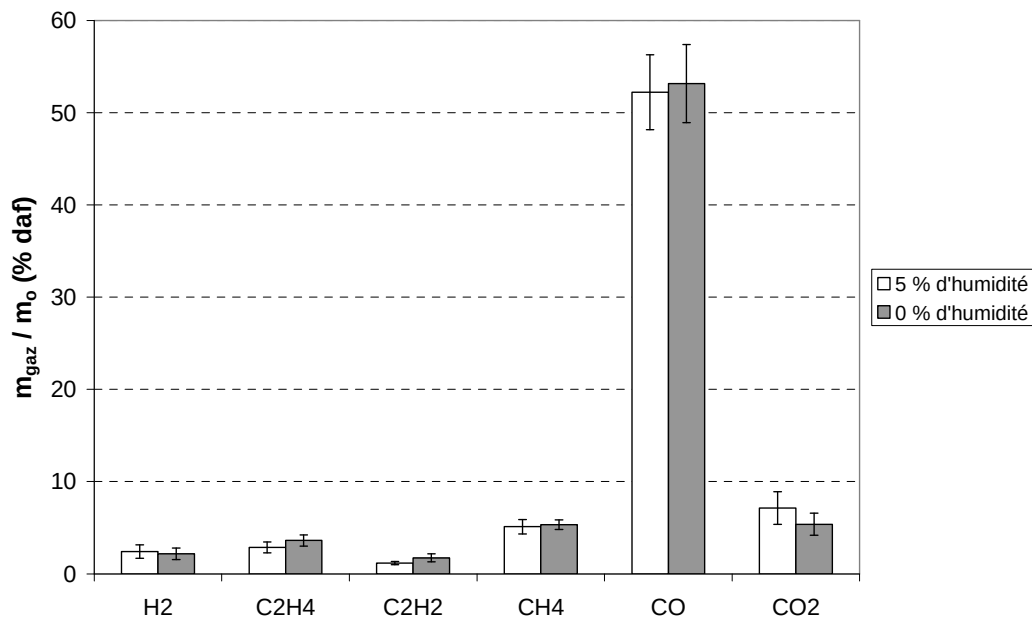


Figure IV-5 : Quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse de la cellulose en fonction de l'humidité des particules

2.6 Influence de la taille des particules

Pour déterminer la tranche granulométrique des particules mises en œuvre dans les expériences de pyrolyse, nous avons élaboré trois tranches granulométriques qui ont été sélectionnées puis pyrolysées dans les mêmes conditions :

- une tranche « large » de 50-315 μm , 50 μm étant le diamètre le plus faible pouvant être introduit dans le RFE et 315 μm le diamètre maximal pour lequel le glissement des particules peut être considéré comme faible,
- une tranche de 50-125 μm ,
- une tranche de 125-200 μm .

Ces tranches granulométriques ont été sélectionnées en tenant compte des tailles de particules de nos composés et de nos biomasses avant tamisage. La Figure IV-6 représente les quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse de la cellulose à 1223 K en fonction de la taille des particules. Les résultats montrent que les trois tranches granulométriques se comportent quasiment de la même manière. Etant donné le faible diamètre étudié, nous pouvons supposer que la réaction de pyrolyse se déroule en régime chimique intrinsèque. La taille des grains n'a donc pas d'influence entre 50 et 315 μm .

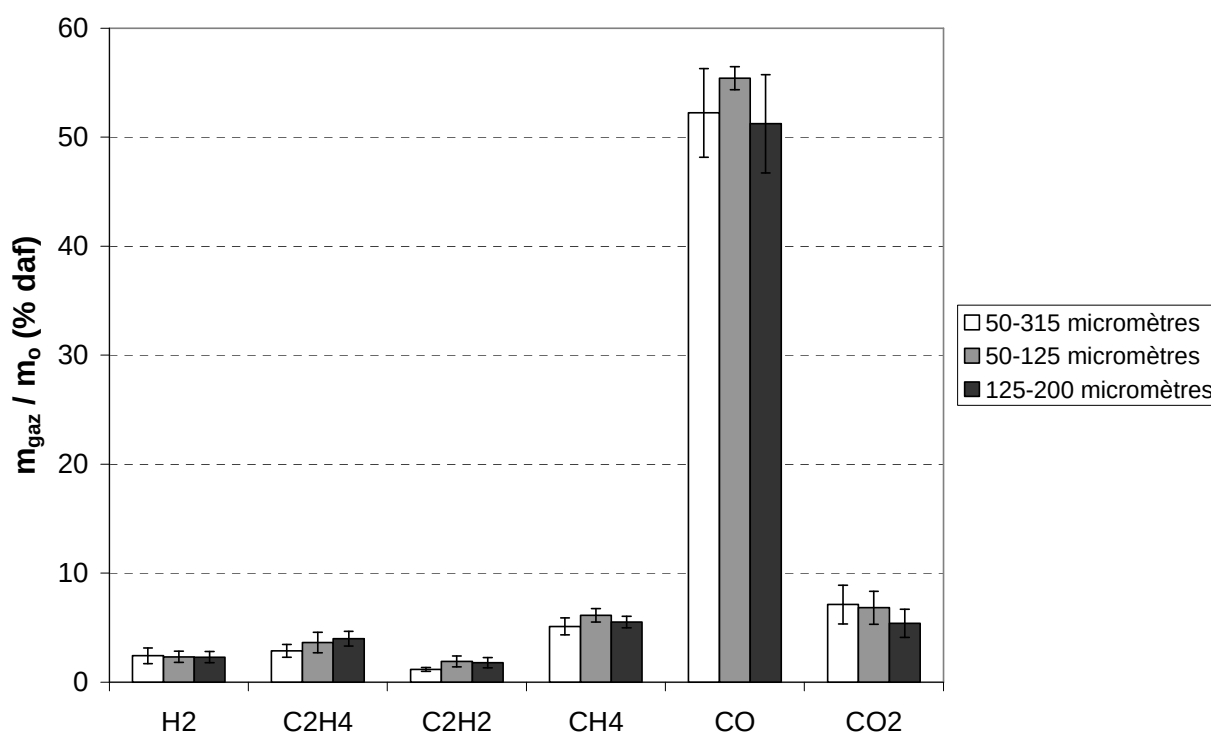


Figure IV-6 : Quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse de la cellulose à 1223 K en fonction de la taille des particules

Dans la suite des travaux, les expériences seront réalisées avec une tranche granulométrique comprise entre 50 et 125 μm .

2.7 Synthèse des conditions opératoires de pyrolyse

Les résultats obtenus permettent de retenir les conditions opératoires que nous utiliserons lors des expériences de pyrolyse réalisées dans le RFE. Elles sont les suivantes :

- température de 1223 K permettant de favoriser la formation de gaz
- débit de gaz vecteur de 12 Nl/min
- débit de gaz de transport de 2 Nl/min
- débit de solide de 1 g/min
- granulométrie des particules de solide comprise entre 50 et 125 μm

Dans ces conditions de pyrolyse, le temps de séjour des gaz est de l'ordre de 2 s (plus grande hauteur d'échantillonnage) pour s'assurer d'échantillonner les gaz de fin de pyrolyse.

Les conditions expérimentales étant fixées, nous entamons à présent les recherches visant à dégager une corrélation entre les rendements en gaz de pyrolyse d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque et sa composition.

3 Pyrolyse de biomasses ligno-cellulosiques et prévision des rendements en gaz

La variabilité des produits obtenus lors de la pyrolyse de la biomasse est liée aux conditions opératoires mais également à la composition de la biomasse.

Dans cette partie, nous tentons de développer un outil de prévision des rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition. Dans cette optique, la biomasse peut être considérée comme :

- un matériau composé uniquement de C, de H et de O ; en effet, nous avons vu dans le chapitre I que la biomasse est un matériau constitué en majeure partie de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.
- un matériau composé uniquement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine ; en effet, la biomasse ligno-cellulosique est composée principalement de trois polymères : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.
- un matériau composé d'un ensemble de groupements fonctionnels.

Nous avons vu dans le chapitre II que les modèles de pyrolyse, prenant en compte les groupements fonctionnels ainsi que la manière dont se rompent les liaisons, sont très

difficilement applicables à la biomasse. Bien que cette approche soit très intéressante, nous préférons nous intéresser aux deux premières approches, qui font appel à des grandeurs que nous pouvons facilement mesurer en laboratoire. Nous tenterons donc de corréler les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque avec sa composition :

- en C, H et O,
- en cellulose, hémicellulose et lignine.

3.1 Composition de la phase gaz

Nous avons sélectionné cinq biomasses ligno-cellulosiques différentes (hêtre, mélange sapin-épicéa, écorce, balle de riz et herbe) les avons pyrolysées et avons comparé leurs rendements en gaz. La Figure IV-7 représente les rendements en gaz de ces biomasses ligno-cellulosiques.

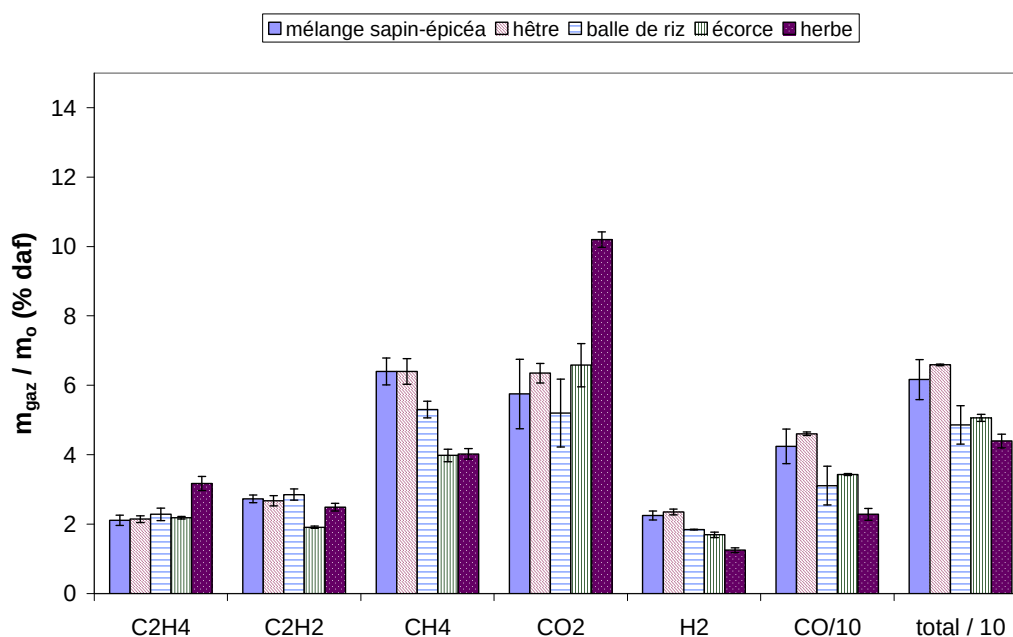


Figure IV-7 : Rendements en gaz des biomasses ligno-cellulosiques

Les résultats montrent que les deux biomasses boisées ont des rendements en gaz très similaires. Par ailleurs, elles forment plus de CO, de CH₄ et de H₂ que les autres biomasses. Les quantités totales de gaz analysées pour ces deux biomasses boisées sont également plus importantes que pour les autres biomasses. Par exemple, les quantités totales de gaz analysées sont 1,5 fois plus élevées pour le hêtre que pour l'herbe. Cette différence est essentiellement due à la différence existant entre les rendements en CO du hêtre et de l'herbe. En effet, le rendement en CO représente environ 70 % de la quantité totale de gaz analysée pour le hêtre

et 50 % pour l'herbe. Par conséquent, une variation du rendement en CO a un impact non négligeable sur les quantités totales de gaz analysées.

De toutes les biomasses, l'herbe est celle qui forme le moins de H₂ (1,8 fois moins que le hêtre) et le moins de CO (2 fois moins que le hêtre). Les quantités totales de gaz analysées sont donc moins importantes pour l'herbe que pour les autres biomasses. L'herbe forme également peu de CH₄ comparativement aux autres biomasses. Par contre, malgré des incertitudes importantes sur la mesure du CO₂, les résultats montrent qu'elle forme beaucoup de CO₂, environ 1,6 fois plus que le hêtre.

3.2 Recherche d'une corrélation simple entre les rendements en gaz et la proportion de C, H et O dans les biomasses

Nous avons vu dans le chapitre I que la biomasse ligno-cellulosique est essentiellement composée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de matière minérale. Elle peut éventuellement contenir de faibles quantités d'azote et de soufre. Il en est de même pour ses composés : la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Dans cette approche, nous recherchons une corrélation simple entre les rendements en gaz de pyrolyse de ces matériaux et leur composition en carbone, en oxygène et en hydrogène. Ceci revient à supposer que :

- la matière minérale est inerte et les faibles quantités d'azote et de soufre présentes dans les matériaux n'influencent pas la pyrolyse
- l'arrangement des atomes au sein de la biomasse (en molécules ou groupements fonctionnels) n'a pas d'impact sur les produits de sa dégradation thermique.

Pour cette étude, nous avons sélectionné trois composés et cinq biomasses :

- cellulose microcristalline
- xylane de bouleau
- lignine alcali
- hêtre
- mélange sapin-épicéa
- balle de riz
- écorce
- herbe

Les rendements en gaz des biomasses ont été présentés précédemment. Par contre, les rendements en gaz de la cellulose microcristalline, du xylane de bouleau et de la lignine alcali sont présentés sur la Figure IV-8. Les résultats montrent que les quantités totales de gaz analysées varient peu d'un composé à un autre. Ceci est dû au fait que les trois composés ont des rendements en CO très similaires. En effet, pour chaque composé, le rendement en CO représente environ 70 % de la quantité totale de gaz analysée ; les 30 % restants correspondant aux rendements en hydrocarbures, en H₂ et en CO₂.

Les rendements en hydrocarbures sont différents d'un composé à un autre. La lignine alcali forme beaucoup moins d'hydrocarbures que le xylane de bouleau qui en forme lui-même moins que la cellulose microcristalline. A l'inverse, la lignine forme plus de H₂ que le xylane qui en forme lui-même plus que la cellulose.

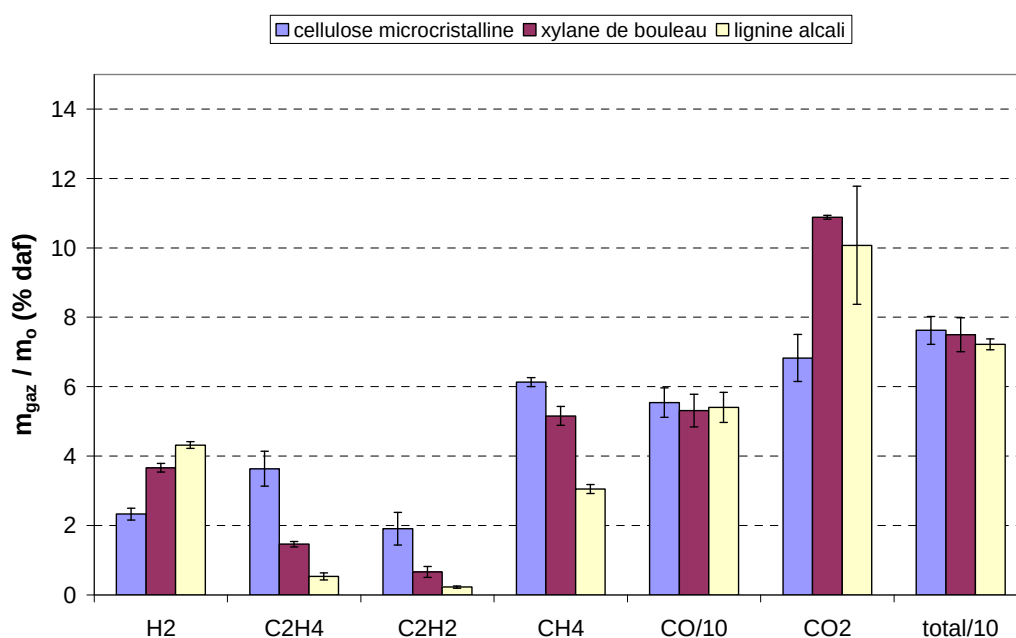


Figure IV-8 : Rendements en gaz de la cellulose microcristalline, du xylane de bouleau et de la lignine alcali

La Figure IV-9 représente les quantités de CO, de H₂ et de CH₄ formées par les composés et les biomasses, en fonction de leurs compositions en C, H et O.

Dans ce type de représentation, les compositions en C, H et O des composés et des biomasses sont placées dans un diagramme ternaire (+) dont les sommets correspondent à 100 % de C, de H ou de O. La proportion de C, de H ou de O (en % massique daf) dans un composé ou dans une biomasse correspond à la valeur lue sur l'axe associé après projection perpendiculaire. Les valeurs des rendements en gaz des composés et des biomasses sont portées en ordonnée par les points (·).

S'il est possible de corrélérer les rendements en gaz des biomasses avec leurs compositions en C, H et O, alors les points (·) doivent appartenir à une même surface. Si cette corrélation est linéaire alors les points doivent appartenir à un même plan.

La Figure IV-9 met clairement en évidence que les compositions en C, H et O des différentes biomasses et composés de la biomasse sont très similaires. Dans tous les cas, les teneurs en H sont faibles (entre 4 et 6 % environ) tandis que les teneurs en C et O sont élevées (entre 45 et 55 % environ). Malgré ceci, les rendements en gaz de ces matériaux sont très différents et les points (·) ne passent pas tous par le même plan. Cette représentation met en évidence qu'il n'existe pas de corrélation simple entre les rendements en gaz des biomasses (et des composés) et leurs compositions en C, H et O.

Suite à ce résultat, nous testons une nouvelle approche : une corrélation entre les rendements en gaz de pyrolyse des biomasses et les compositions en cellulose, hémicellulose et lignine de ces biomasses est recherchée.

3.3 Recherche d'une corrélation simple entre les rendements en gaz et la proportion de cellulose, hémicellulose et lignine dans les biomasses

Dans cette nouvelle approche, nous tentons de prévoir les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Pour cela, nous considérons que :

- les différentes celluloses, contenues dans les différentes biomasses, sont identiques ou au moins elles forment les mêmes gaz lors de la pyrolyse. Il en est de même pour les hémicelluloses et les lignines ;
- les composés n'interagissent pas au sein de la biomasse lors de la pyrolyse ;
- la matière minérale n'influence pas les réactions de pyrolyse
- les extractibles n'influencent pas les réactions de pyrolyse.

Isoler les composés purs contenus dans une biomasse reste un problème. En effet, les protocoles d'extraction des composés de la biomasse sont différents d'un laboratoire à un autre, et ils altèrent la structure des composés. Nous avons donc opté pour une approche permettant de se dispenser de l'extraction. Nous avons ainsi cherché à identifier les rendements en gaz de « composés théoriques » capables de prévoir les rendements en gaz d'une biomasse quelconque en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine.

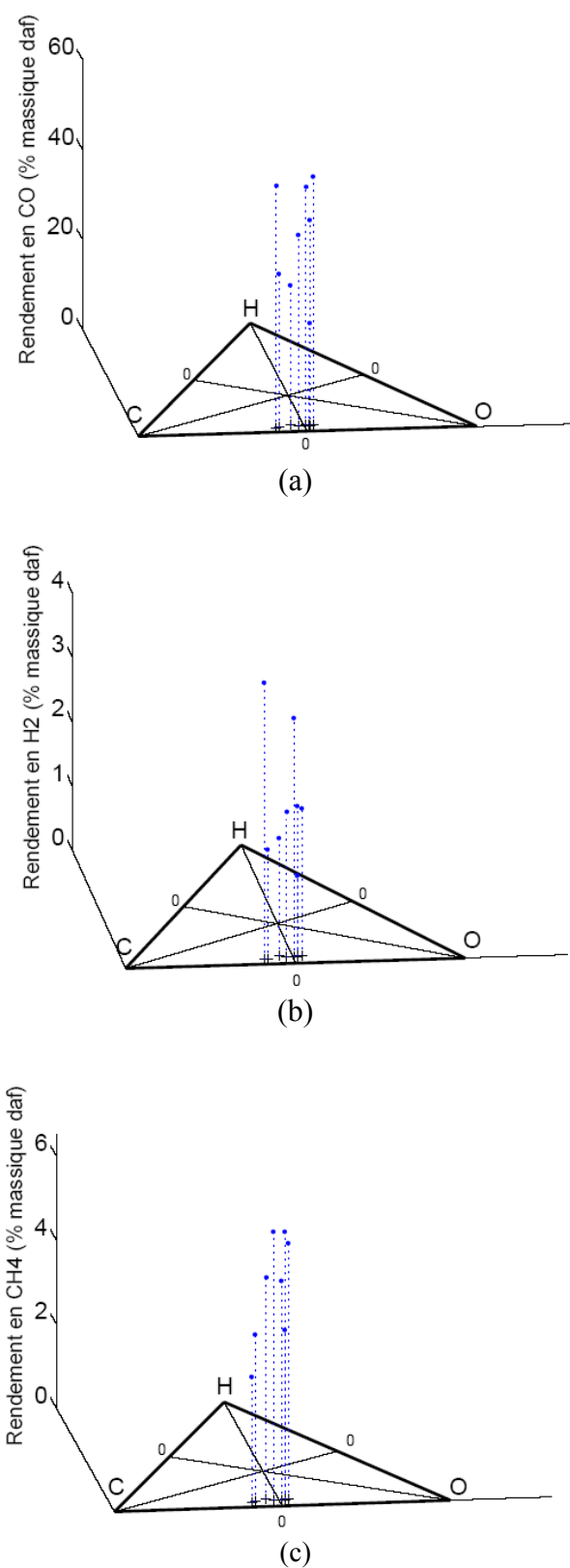


Figure IV-9 : Rendements en CO (a), H₂ (b) et CH₄ (c) des composés et des biomasses en fonction de leurs compositions en C, O et H

Les rendements en gaz des composés théoriques ont été recherchés à partir des rendements en gaz des cinq biomasses présentées précédemment, en utilisant une loi d'addition.

Si les composés théoriques existent, leurs rendements en gaz doivent vérifier, pour chaque gaz, le système d'équations suivant :

$$Y_{\text{hêtre}} = \alpha_{\text{hêtre}} Y_{\text{cellulose théo}} + \beta_{\text{hêtre}} Y_{\text{hémicellulose théo}} + \gamma_{\text{hêtre}} Y_{\text{lignine théo}} \quad (IV-2)$$

$$Y_{\text{sapin-épicéa}} = \alpha_{\text{sapin-épicéa}} Y_{\text{cellulose théo}} + \beta_{\text{sapin-épicéa}} Y_{\text{hémicellulose théo}} + \gamma_{\text{sapin-épicéa}} Y_{\text{lignine théo}} \quad (IV-3)$$

$$Y_{\text{balle de riz}} = \alpha_{\text{balle de riz}} Y_{\text{cellulose théo}} + \beta_{\text{balle de riz}} Y_{\text{hémicellulose théo}} + \gamma_{\text{balle de riz}} Y_{\text{lignine théo}} \quad (IV-4)$$

$$Y_{\text{écorce}} = \alpha_{\text{écorce}} Y_{\text{cellulose théo}} + \beta_{\text{écorce}} Y_{\text{hémicellulose théo}} + \gamma_{\text{écorce}} Y_{\text{lignine théo}} \quad (IV-5)$$

$$Y_{\text{herbe}} = \alpha_{\text{herbe}} Y_{\text{cellulose théo}} + \beta_{\text{herbe}} Y_{\text{hémicellulose théo}} + \gamma_{\text{herbe}} Y_{\text{lignine théo}} \quad (IV-6)$$

avec Y_i : rendement en gaz des biomasses et des composés théoriques « i »

α_i : fraction massique de cellulose (théorique) dans les biomasses « i »

β_i : fraction massique d'hémicellulose (théorique) dans les biomasses « i »

γ_i : fraction massique de lignine (théorique) dans les biomasses « i »

Nous avons opté pour une représentation sous forme de diagramme ternaire, comme dans la partie précédente. Les sommets du diagramme ternaire correspondent à la cellulose théorique pure (C), l'hémicellulose théorique pure (H) et la lignine théorique pure (L). Les cinq biomasses ont été placées dans le diagramme ternaire (+) à partir de leur composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Pour chaque gaz, nous avons représenté les rendements de ces cinq biomasses (·). Ensuite, à l'aide d'un programme réalisé sur Matlab (ANNEXE 1), nous avons recherché et tracé le plan des moindres carrés minimisant les écarts types avec tous les rendements de ces cinq biomasses. Les écarts entre le plan des moindres carrés et les points représentant les rendements en gaz des biomasses sont matérialisés par les traits continus verticaux. Le plan des moindres carrés coupe les axes verticaux des trois composés théoriques en 3 points correspondant aux rendements en gaz de ces composés théoriques.

La Figure IV-10 représente les rendements en CO, H₂ et CH₄ des biomasses et des composés théoriques. Les résultats montrent que les rendements en CO, H₂ et CH₄ indiqués pour l'hémicellulose théorique prennent des valeurs négatives. Il semblerait donc qu'on ne puisse pas dégager de composés théoriques capables de représenter les rendements en gaz des 5 biomasses.

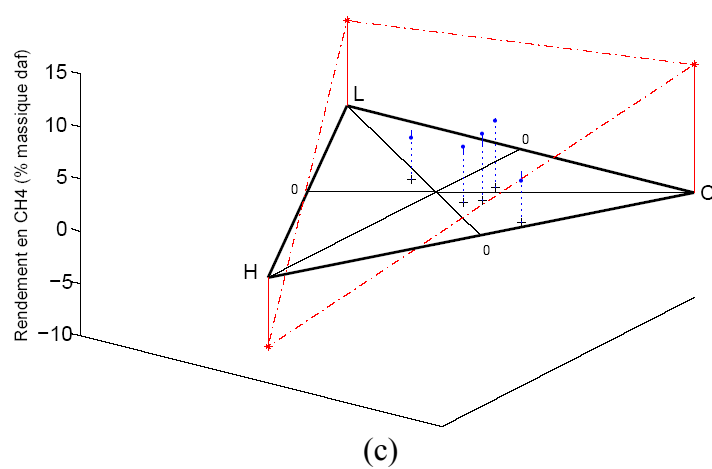
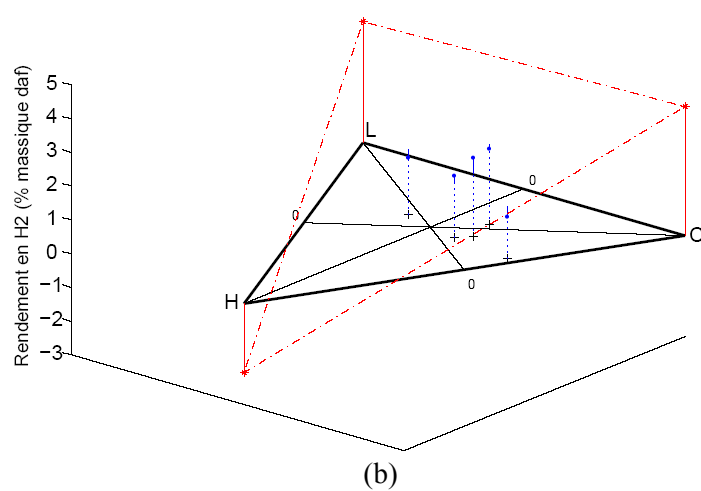
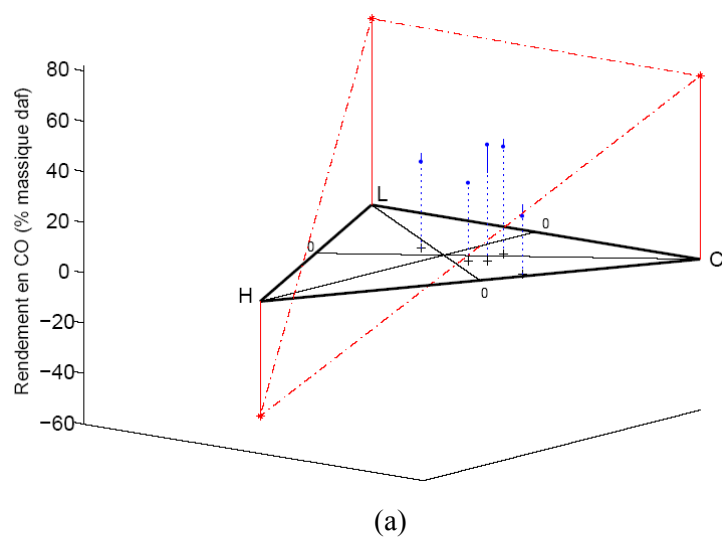


Figure IV-10 : Rendements en CO (a), H₂ (b) et CH₄ (c) des cinq biomasses et des composés théoriques

Toutefois, les valeurs des rendements en gaz des biomasses ainsi que les valeurs des compositions des biomasses en cellulose, hémicellulose et lignine sont des valeurs moyennes. Il faut donc tenir compte des incertitudes.

Ces incertitudes peuvent modifier la position du plan des moindres carrés et modifier ainsi les rendements en gaz des composés théoriques.

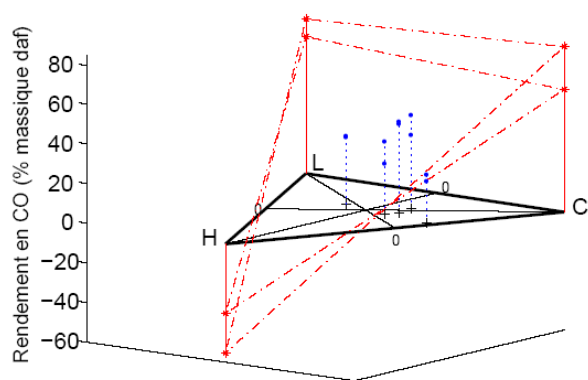
Nous proposons d'évaluer l'effet des incertitudes des rendements en gaz de chaque biomasse sur les rendements en gaz identifiés pour les composés théoriques ; nous n'évaluerons pas l'effet des incertitudes concernant les compositions des biomasses (déplacement des « + » sur le plan C, H, L) sur les rendements en gaz identifiés pour les composés théoriques.

Nous avons représenté sur la Figure IV-11, pour chaque gaz, deux plans des moindres carrés :

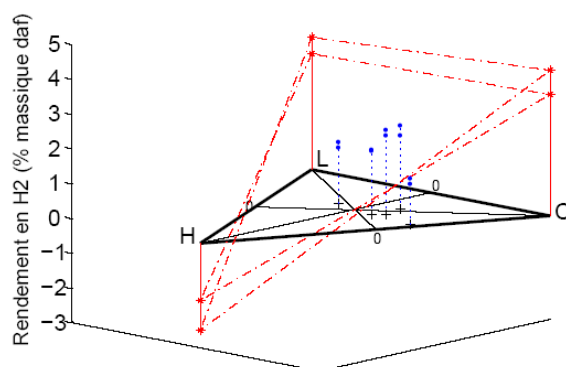
- celui passant le plus près possible des cinq points des « valeurs hautes des rendements en gaz » des biomasses. Ces valeurs sont obtenues en ajoutant l'incertitude à la valeur moyenne (représentée sur la Figure IV-10).
- celui passant le plus près possible des cinq points des « valeurs basses des rendements en gaz » des biomasses. Ces valeurs sont obtenues en soustrayant l'incertitude à la valeur moyenne.

Ces deux plans coupent chacun des trois axes verticaux des composés purs en deux points (*) qui déterminent les bornes des rendements en gaz des composés théoriques. Ces bornes correspondent aux valeurs minimum et maximum des rendements en gaz des composés théoriques, en tenant compte des incertitudes dues à nos expériences.

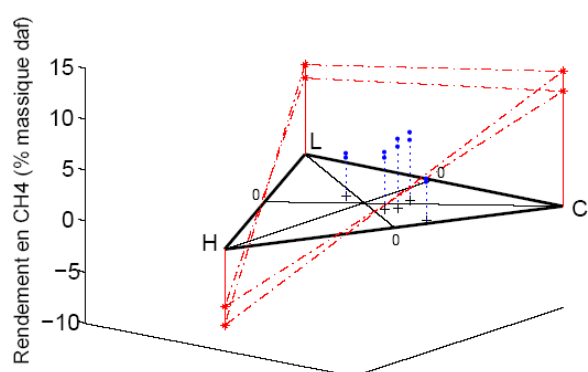
Pour chaque gaz, les deux plans des moindres carrés coupent l'axe des ordonnées de l'hémicellulose en une valeur négative. Par conséquent, même en tenant compte des incertitudes sur les rendements en gaz des biomasses, il n'est pas possible de dégager des rendements en gaz physiquement acceptables pour l'hémicellulose théorique. On ne peut donc pas utiliser une loi d'addition pour prévoir les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition et des rendements en gaz de composés théoriques.



(a)



(b)



(c)

Figure IV-11 : Evaluation de l'effet des incertitudes concernant les rendements en CO (a), en H_2 (b) et en CH_4 (c) des biomasses sur les rendements des composés théoriques

Nous proposons quatre explications à ceci :

- les composés interagissent entre eux au sein de la biomasse lors de la pyrolyse ;
- la matière minérale influence les réactions de pyrolyse ;
- les extractibles, non pris en compte ici, influencent les réactions de pyrolyse ;
- les celluloses, issues de différentes biomasses, ne sont pas identiques et ne forment pas les mêmes gaz. Il en est de même pour les hémicelluloses et les lignines.

Toutefois, la Figure IV-10 montre que dans un domaine limité (zone du diagramme ternaire où se situent les cinq biomasses), une corrélation se dégage. En effet, pour chaque gaz, le plan des moindres carrés est relativement proche des 5 points représentant les rendements en gaz des biomasses. Dans les cas les plus pessimistes, le plan des moindres carrés permet de prévoir les rendements en CO, H₂ et CH₄ du hêtre avec un écart maximal de 22 %, 25 % et 16 %, respectivement alors que les valeurs des rendements en gaz varient de 66 %, 59 % et 46 % respectivement. Ces résultats sont intéressants d'un point de vue applicatif. Ils devront toutefois être validés en réalisant des expériences complémentaires avec des biomasses différentes de celles utilisées pour cette étude.

4 Conclusions

Les résultats des expériences de pyrolyse réalisées avec la cellulose microcristalline ont confirmé que plus la température est élevée, plus les rendements en gaz de pyrolyse sont élevés. Une température élevée favorise la formation d'hydrogène, fortement énergétique, ainsi que la formation de CO et CH₄, reformables par la suite en hydrogène. Nous avons fixé la température de pyrolyse à 1223 K. Les rendements en gaz étant constants au cours du temps à partir de 0,7 s, nous avons fixé la hauteur d'échantillonnage à une distance de 90 cm du dôme de dispersion. Le débit de solide injecté dans le RFE, le débit de gaz de transport ainsi que le débit de gaz vecteur ont été fixés respectivement à 1 g/min, 2 Nl/min et 12 Nl/min. A partir des expériences réalisées avec différents débits de gaz, nous pouvons

conclure que la vitesse de chauffage en condition flash n'entraîne pas de modification significative des rendements en gaz.

Les expériences réalisées avec des particules de différentes tailles (et de faibles diamètres) nous ont permis de vérifier que la pyrolyse se déroule en régime chimique intrinsèque. Les résultats ont montré que les rendements en gaz étaient identiques pour des tailles de particules comprises entre 50 et 315 μm . Par conséquent, nous retenons pour nos études des tailles de particules comprises entre 50 et 125 μm .

Une fois les conditions opératoires fixées, nous avons cherché à dégager des corrélations entre les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque et sa composition.

- Dans un premier temps, nous avons considéré la biomasse et les composés de la biomasse comme des matériaux constitués uniquement de C, de H et de O et avons tenté de prévoir leurs rendements en gaz en fonction de leurs compositions en C, H et O. Les résultats ont montré que :

- les rendements en gaz des biomasses et des composés sont très différents, malgré des compositions en C, H et O assez proches pour tous les matériaux ;
- cette approche ne permet pas de corréler les rendements en gaz d'un matériau avec sa composition en C, H et O.

- Dans un second temps, nous avons tenté de prévoir les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Pour cela, nous avons considéré que :

- les différentes celluloses, issues de différentes biomasses, sont identiques ou au moins elles forment les mêmes gaz lors de la pyrolyse. Il en est de même pour les hémicelluloses et les lignines ;
- les composés n'interagissent pas au sein de la biomasse lors de la pyrolyse ;
- la matière minérale n'influence pas les réactions de pyrolyse ;
- les extractibles n'influencent pas les réactions de pyrolyse.

Les résultats ont montré qu'il n'est pas possible de dégager des rendements en gaz de composés théoriques physiquement acceptables, permettant de prévoir les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition. Cette approche ne permet donc pas de corréler la composition en cellulose, hémicellulose et lignine d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque avec ses rendements en gaz. Nous sommes alors amenés à nous poser certaines questions :

- Les celluloses contenues dans les différentes biomasses forment-elles les mêmes gaz de pyrolyse ? La même question se pose pour les hémicelluloses et les lignines.
- Les composés interagissent-ils entre eux lors de la pyrolyse ? Si oui, par quels types de mécanismes ? S'agit-il d'interactions au sein de la particule de biomasse ou bien à l'extérieur de la particule de biomasse ?
- La matière minérale influence-t-elle la pyrolyse ? Si oui, par quels types de mécanismes ?

Nous apporterons des réponses à ces questions dans le chapitre suivant.

CHAPITRE V

VERS L'IDENTIFICATION DE

MECANISMES INFLUENCANT LA

PYROLYSE DE LA BIOMASSE

1 Introduction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, il n'est pas possible de corrélérer, à l'aide d'une loi d'addition, les rendements en gaz de pyrolyse d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque avec sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Nous avons identifié quatre explications possibles :

- les différentes celluloses, issues de différentes biomasses, ne sont pas identiques et ne forment pas les mêmes gaz. Il en est de même pour les hémicelluloses et les lignines ;
- les composés interagissent entre eux lors de la pyrolyse ;
- la matière minérale influence la pyrolyse ;
- les extractibles influencent la pyrolyse.

Dans ce chapitre, les trois premiers points seront étudiés.

2 Pyrolyse de composés d'origines diverses

Dans un premier temps, nous étudions la pyrolyse de différentes celluloses, différentes hémicelluloses et différentes lignines dans le but de comparer leurs rendements en gaz.

2.1 Les celluloses

Les deux celluloses présentées dans le tableau III-3 (cellulose microcristalline et cellulose microcristalline Sigmacell) sont pyrolysées. Nous nous intéressons à la nature et au rendement de chaque gaz produit ; les résultats sont présentés sur la Figure IV-1

Les expériences sont reproduites plusieurs fois. Les incertitudes relatives sur les rendements en gaz sont importantes pour C_2H_2 et C_2H_4 qui sont des gaz très réactifs dans nos conditions de pyrolyse. Les rendements en CO_2 se sont également révélés peu reproductibles pour plusieurs de nos expériences de pyrolyse.

Les résultats montrent qu'en moyenne, les rendements en gaz des deux celluloses sont très similaires, même si la cellulose microcristalline Sigmacell forme légèrement plus de H_2 , de CH_4 et de CO que la cellulose microcristalline.

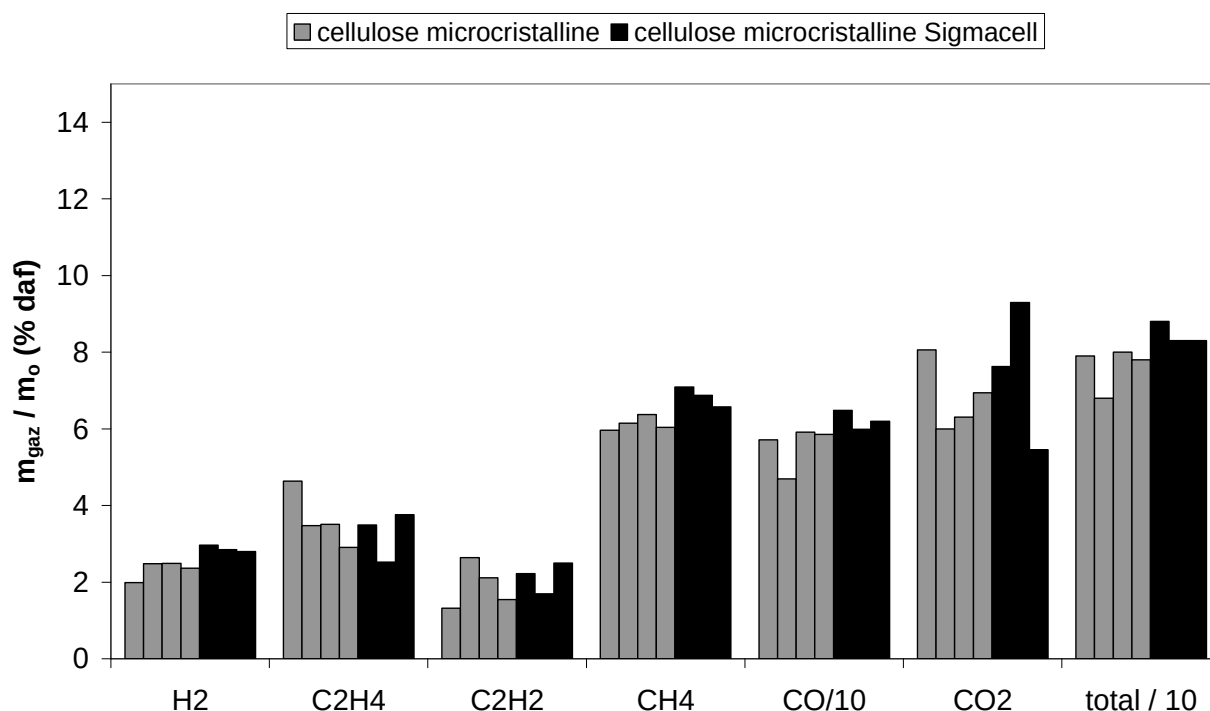


Figure V-1 : Quantités de gaz analysées durant la pyrolyse flash de deux celluloses

2.2 Les hémicelluloses

Trois xylanes, dont les analyses sont données dans le tableau III-3, sont pyrolysés :

- le xylane de hêtre
- le xylane de bouleau
- le xylane d'avoine

Les résultats sont présentés sur la Figure V-2. Les expériences sont reproduites plusieurs fois. Les résultats montrent que les rendements en gaz des deux xylanes de bois sont très similaires, excepté pour CO₂. Par contre, les rendements en gaz du xylane d'avoine diffèrent beaucoup des rendements en gaz des deux xylanes de bois. Le xylane d'avoine forme en effet deux fois moins d'hydrogène et 1,4 fois moins de CO que les deux autres xylanes. Il forme en moyenne 1,3 fois plus de C₂H₄ et 2,3 fois plus de C₂H₂.

La quantité totale des gaz analysée est plus faible pour le xylane d'avoine que pour les xylanes de bois du fait de son faible rendement en CO.

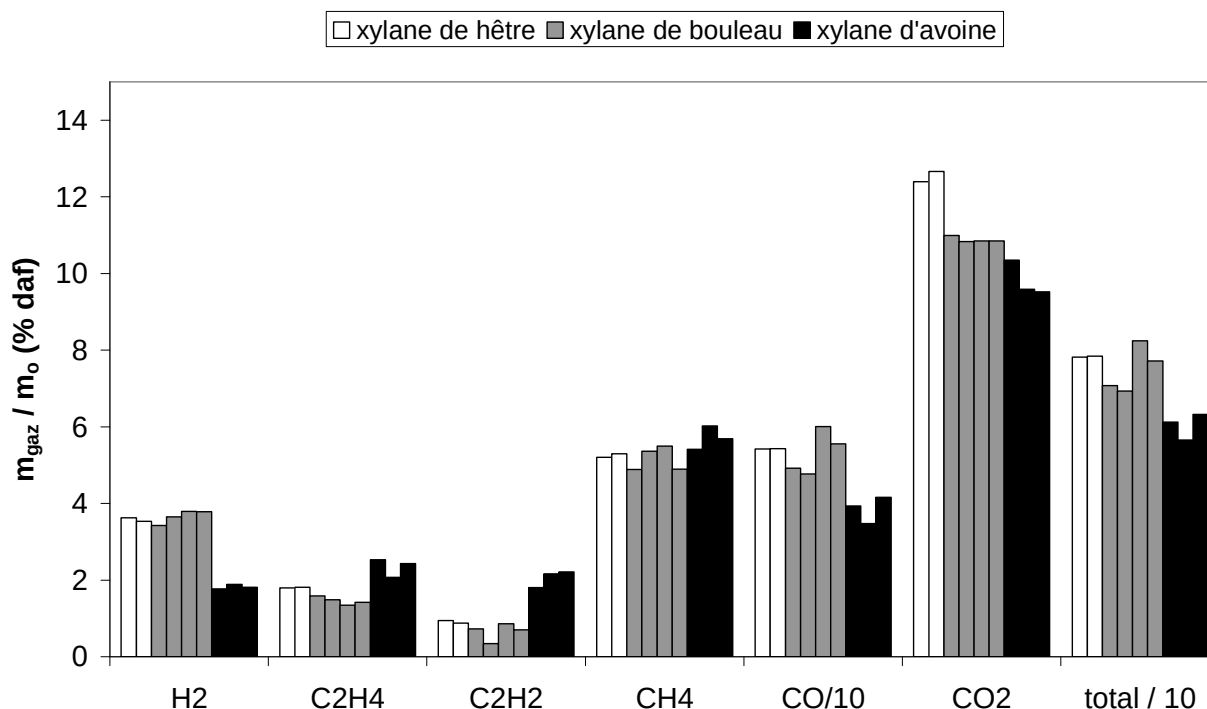


Figure V-2 : Quantités de gaz analysées durant la pyrolyse flash de trois xylenes

Toutefois, les procédés d'extraction des xylenes de la biomasse sont susceptibles d'avoir modifié leurs structures. Par conséquent, les xylenes commerciaux n'ont peut-être pas la même structure que les xylenes présents dans les biomasses avant extraction. Il est donc très difficile de conclure quant à l'origine des différences observées entre les rendements en gaz.

2.3 Les lignines

Trois lignines, dont les analyses sont données dans le tableau III-3, sont pyrolysées :

- la lignine alcali
- la lignine Borregaard
- la lignine Meadwestvaco

Les résultats sont présentés sur la Figure V-3. Les expériences sont reproduites plusieurs fois. Les résultats montrent que les rendements en gaz de pyrolyse dépendent beaucoup de l'origine de la lignine. La lignine Meadwestvaco forme environ 2 % d'hydrogène alors que la lignine alcali et la lignine Borregaard en forment deux fois plus. La lignine Meadwestvaco forme 30 % de CO alors que les lignines alcali et Borregaard en forment au moins 50 %. Malgré les incertitudes, nous pouvons également noter que la lignine Meadwestvaco forme beaucoup moins de CO₂ que les deux autres lignines. Par contre, elle forme plus d'hydrocarbures.

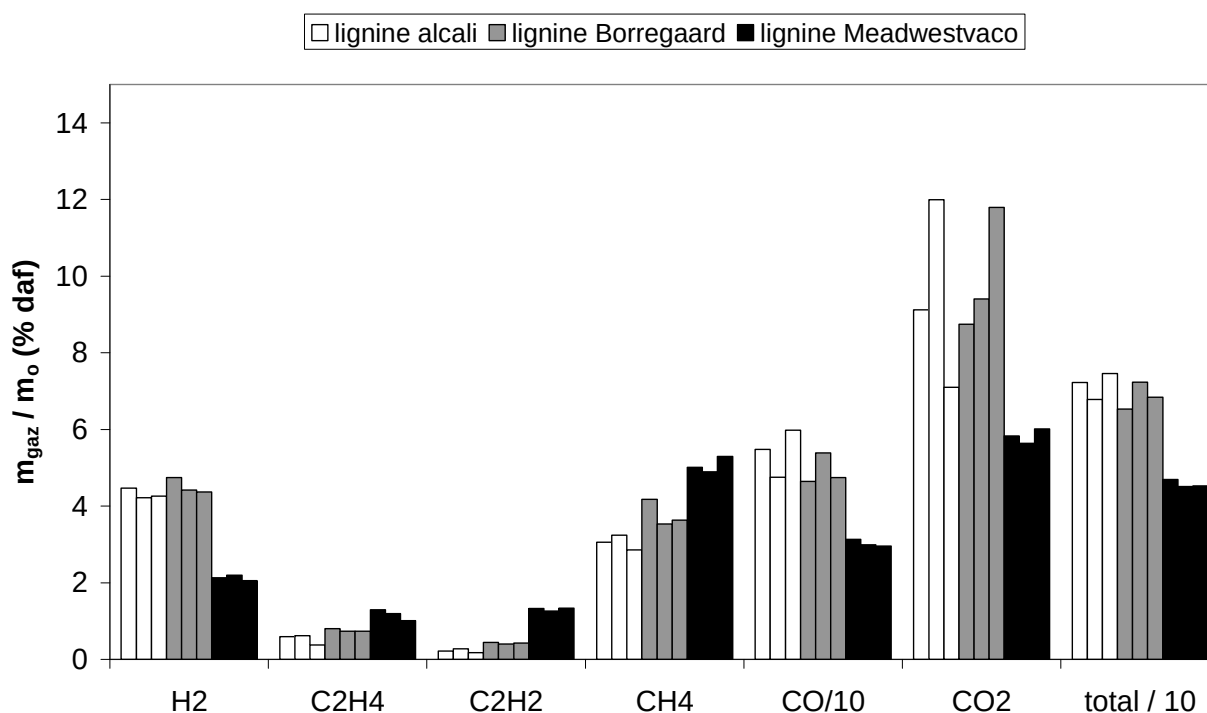


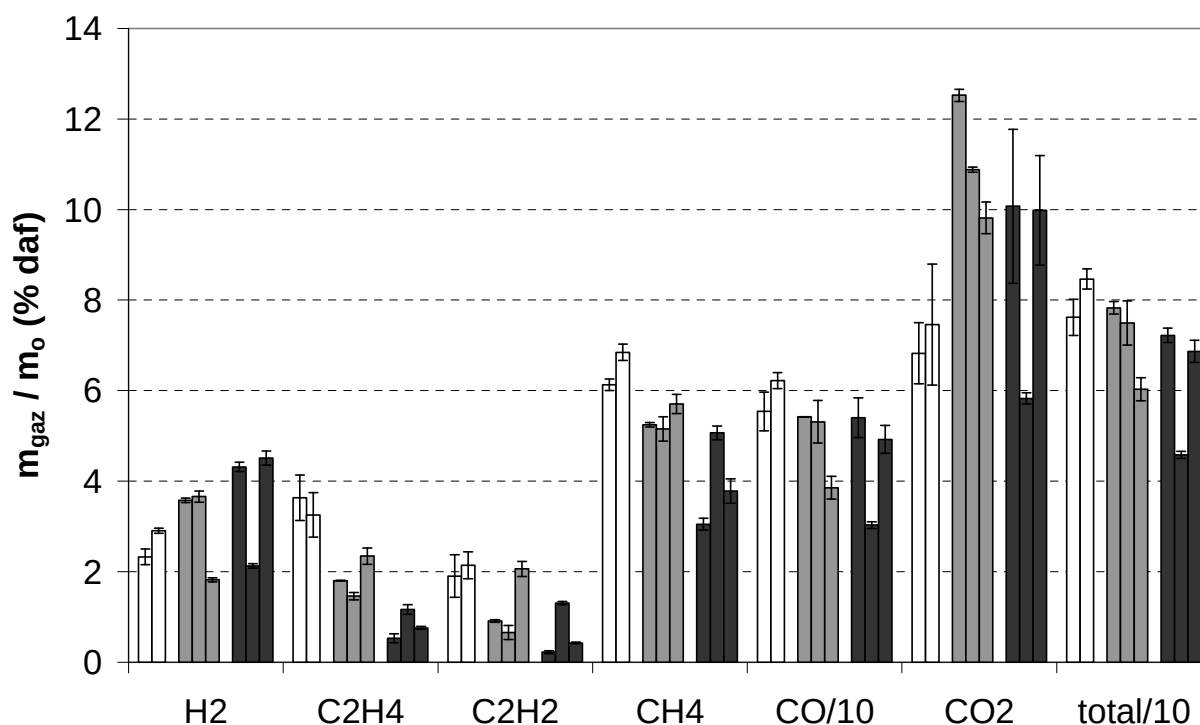
Figure V-3 : Quantités de gaz analysées durant la pyrolyse flash de trois lignines

Pour les mêmes raisons que celles évoquées dans la partie précédente, il est très difficile de conclure quant aux différences observées entre les rendements en gaz (composés différents selon la biomasse de laquelle ils sont extraits, composés altérés par les protocoles d'extraction...).

2.4 Comparaison des rendements en gaz de composés d'origines diverses

La Figure V-4 représente les valeurs moyennes des quantités de gaz analysées lors de la pyrolyse flash de différentes celluloses, hémicelluloses et lignines. Elle synthétise les résultats obtenus précédemment.

On remarque que pour la plupart des gaz, les différences de rendements observées au sein d'une même famille de composés sont plus importantes que les différences de rendements observées entre les familles de composés. Il n'est donc pas possible de dire qu'un composé (cellulose, hémicellulose ou lignine) est à l'origine de la formation de tel ou tel gaz lors de la pyrolyse de la biomasse.



Blanc : de gauche à droite : cellulose microcristalline, cellulose microcristalline Sigmacell

Gris : de gauche à droite : xylane de hêtre, xylane de bouleau, xylane d'avoine

Noir : de gauche à droite : lignine alcali, lignine Meadwestvaco, lignine Borregaard

Figure V-4 : Quantités de gaz analysées durant la pyrolyse flash de différentes celluloses, hémicelluloses et lignines.

On remarque tout de même qu'en moyenne, les celluloses (en blanc) forment plus de CO et d'hydrocarbures que les lignines (en noir) et les xylanes (en gris). Nous pourrions donc penser qu'une biomasse contenant beaucoup de cellulose formera beaucoup de CO et d'hydrocarbures lors de sa pyrolyse. Or, nous avons vu dans le chapitre précédent qu'une biomasse contenant beaucoup de cellulose (comme l'herbe) ne forme pas forcément plus de CO qu'une biomasse contenant moins de cellulose (comme le hêtre) lors de la pyrolyse. Cela montre qu'on ne peut pas conclure facilement quant à l'influence de la composition de la biomasse sur la formation de gaz de pyrolyse.

3 Interactions entre composés

Au sein de la biomasse, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine sont liées de façon très complexe et très intime. Nous considérons donc la possibilité que ces composés interagissent entre eux lors de la pyrolyse de la biomasse.

Pour mettre en évidence ces éventuelles interactions entre composés, nous avons réalisé deux types de mélanges de trois composés : un mélange simple et un mélange intime. Nous avons ensuite pyrolysé ces mélanges et avons comparé leurs rendements en gaz avec des rendements en gaz calculés par une loi d'addition. Il y a interaction lorsque les rendements calculés et les rendements expérimentaux ne sont pas égaux.

3.1 Pourquoi pyrolyser un mélange simple et un mélange intime?

Nous cherchons à répondre à deux questions principales :

- les composés interagissent-ils lors de la pyrolyse ?
 - si oui, les interactions se déroulent-elles au sein de la particule ou à l'extérieur de la particule ?
- Pour caractériser des interactions qui se dérouleraient à l'extérieur de la particule, nous avons réalisé un mélange simple des trois composés. Dans cette situation, chaque particule ne contient qu'un seul composé et les composés ne sont quasiment pas en contact après injection dans le RFE.
 - Pour caractériser des interactions qui auraient également lieu au sein de la particule, nous avons réalisé un mélange intime des trois composés. Dans cette situation, une même particule contient à la fois la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ce type de mélange est une reproduction « grossière » de la biomasse réelle, dans laquelle les composés sont agencés de manière très complexe.

Les protocoles de préparation de ces mélanges de composés ont été présentés dans le chapitre III (figure III-16).

La Figure V-5 schématise de façon simple la pyrolyse des composés pris séparément ainsi que la pyrolyse des mélanges de composés.

- Lors de la pyrolyse de chaque composé, il y a formation de gaz, de vapeurs condensables et de char.

- Lors de la pyrolyse du mélange simple, les trois composés se dévolatilisent en parallèle. Des interactions peuvent avoir lieu à l'extérieur de la particule ; nous en citons quelques unes, représentées sur la Figure V-5, de façon non exhaustive :

1 : réactions homogènes en phase gaz (phase gaz = gaz + vapeurs condensables) : les gaz et les vapeurs condensables formés par un composé pourraient réagir avec les gaz et les vapeurs condensables formés par un autre composé. Nous pensons par exemple aux réactions de type reformage, oxydation ou polymérisation.

2 : réactions en phase gaz, catalysées par le char et/ou les cendres (ou la matière minérale). Nous pensons par exemple aux réactions de craquage et de polymérisation catalysées. Le char peut également modifier l'équilibre $\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2$.

3 : réactions hétérogènes : les gaz d'un composé pourraient réagir avec le char d'un autre composé. Nous pensons aux réactions d'oxydation du char par O_2 , H_2O ou CO_2 . Ces réactions peuvent être catalysées par les cendres ou la matière minérale.

4 : influence de l'atmosphère de pyrolyse : les gaz formés par un composé (qui se pyrolyse le premier) pourraient influencer la dévolatilisation d'un autre composé en modifiant l'atmosphère sous laquelle se déroule sa pyrolyse.

- Lors de la pyrolyse du mélange intime, les réactions à l'extérieur de la particule se déroulent de la même manière que lors de la pyrolyse du mélange simple. Des interactions peuvent également se dérouler à l'intérieur de la particule, constituée des trois composés qui se dévolatilisent dans une atmosphère riche en gaz, vapeurs condensables et solides (concentrations élevées à l'intérieur de la particule).

3.2 Pyrolyse de mélanges de trois composés

La composition des mélanges simple et intime de trois composés est la suivante :

- 40 % de cellulose microcristalline Sigmacell
- 39 % de xylane de bouleau
- 21 % de lignine Borregaard

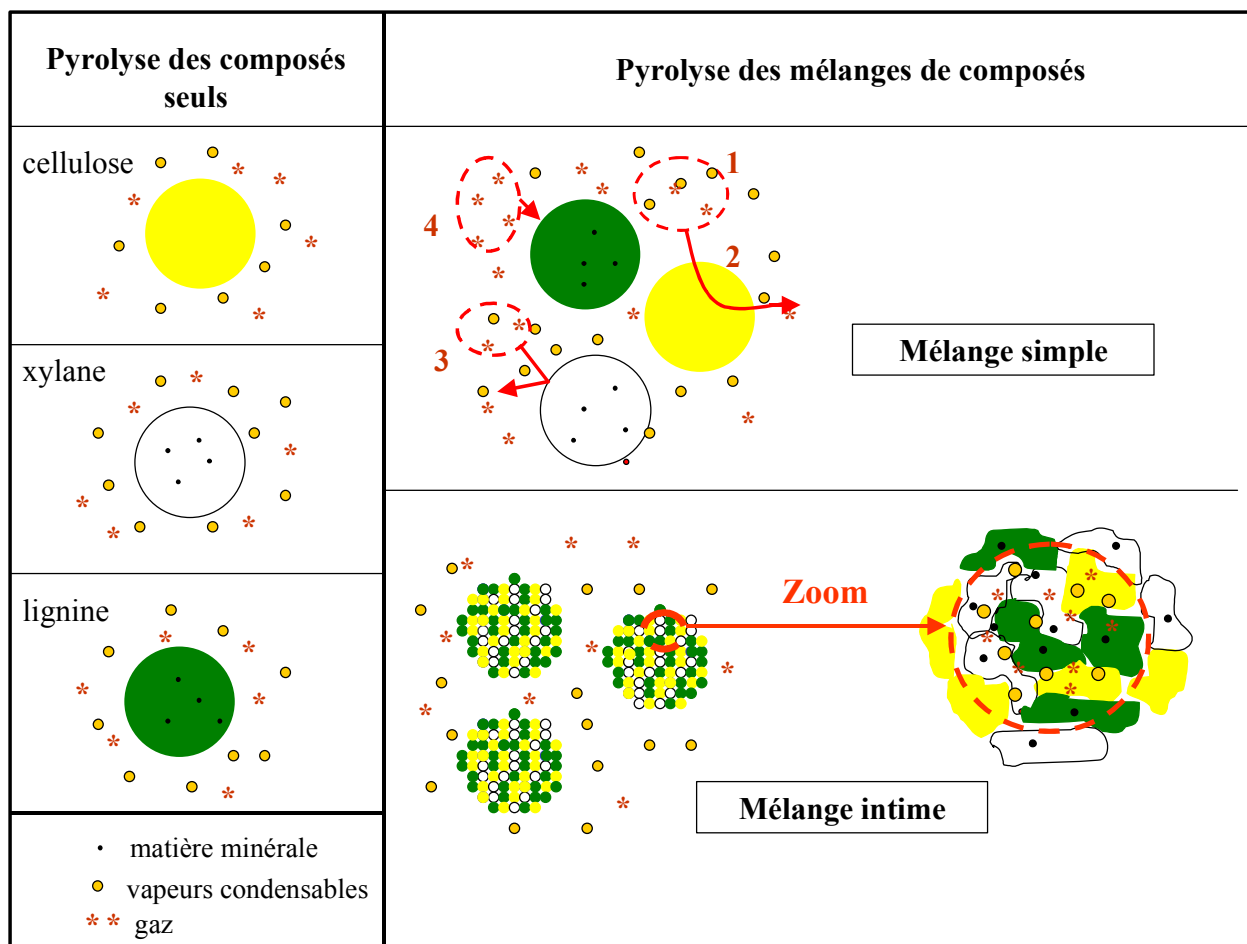


Figure V-5 : Schéma simplifié de la pyrolyse des composés pris séparément et de la pyrolyse des mélanges de composés

Nous avons pyrolysé les mélanges simple et intime et avons comparé leurs rendements en gaz avec les rendements en gaz calculés par une loi d'addition. Pour chaque gaz, le rendement est calculé de la façon suivante :

$$Y_{\text{mélange}} = 0,4 Y_{\text{cellulose}} + 0,39 Y_{\text{xylane}} + 0,21 Y_{\text{lignine}} \quad (V-1)$$

avec $Y_{\text{mélange}}$: rendement en gaz du mélange - calcul

$Y_{\text{cellulose}}$: rendement en gaz de la cellulose pure - expérience

Y_{xylane} : rendement en gaz du xylane pur - expérience

Y_{lignine} : rendement en gaz de la lignine pure - expérience

Il y a interaction si le rendement calculé ($Y_{\text{calculé}}$) pour chaque gaz est différent du rendement en gaz du mélange, mesuré expérimentalement ($Y_{\text{expérimental}}$).

La Figure V-6 représente les différences entre les rendements en gaz calculés et les rendements en gaz, mesurés expérimentalement, pour le mélange simple et le mélange intime. Les incertitudes liées aux rendements calculés ainsi que les incertitudes liées aux rendements mesurés expérimentalement sont additionnées pour donner les incertitudes figurant sur la Figure V-6, qui sont donc des incertitudes pessimistes.

En dessous de chaque gaz, nous avons indiqué la valeur du rendement calculé pour évaluer l'importance des interactions.

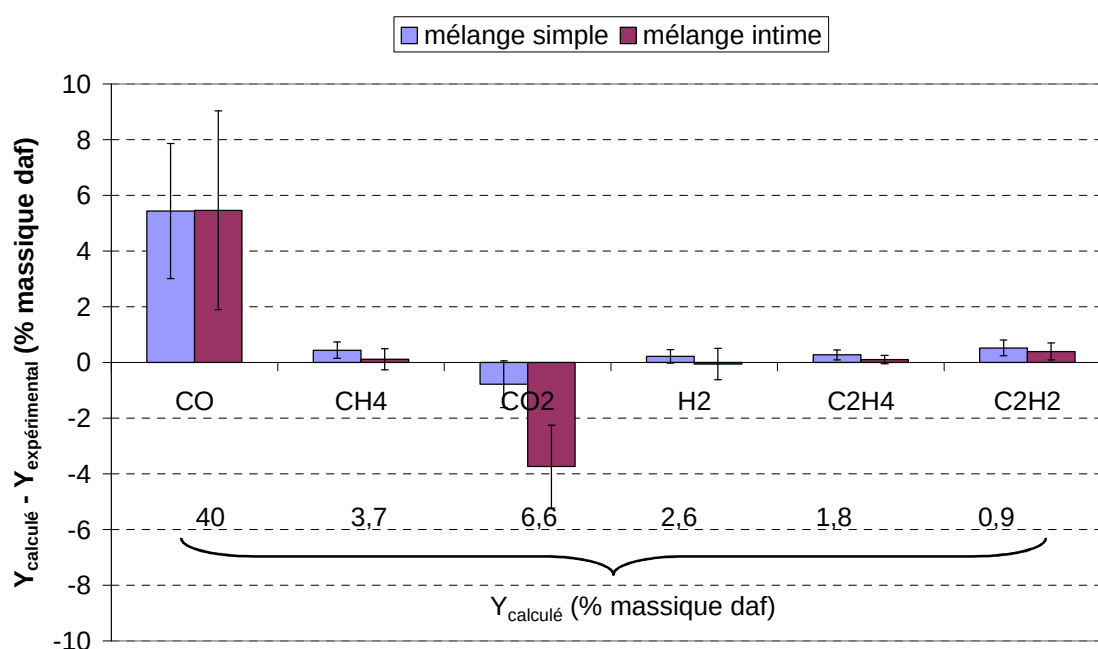


Figure V-6 : Différence entre les rendements en gaz calculés et les rendements en gaz des mélanges (simple et intime), mesurés expérimentalement à 1223 K

A la vue des résultats, il est très difficile de conclure du fait des incertitudes non négligeables. En tenant compte de ces incertitudes, nous pouvons toutefois noter que :

- les rendements en CO des mélanges simple et intime, mesurés expérimentalement, semblent être légèrement plus faibles que le rendement en CO calculé (environ 14% plus faible pour le mélange intime (5,5 / 40))
- les rendements en C₂H₂ des mélanges, mesurés expérimentalement, sont plus faibles que le rendement en C₂H₂ calculé (environ 57 % plus faible (0,52 / 0,9)).
- les rendements en CO₂ des mélanges, mesurés expérimentalement, sont plus élevés que le rendement en CO₂ calculé (environ 56 % plus élevé pour le mélange intime (3,7 / 6,6)).

Nous en concluons donc qu'il y a des interactions lors de la pyrolyse des mélanges simple et intime de trois composés.

Etant donné que des interactions ont lieu lors de la pyrolyse du mélange simple, nous pouvons conclure qu'elles se déroulent à l'extérieur de la particule. Par contre, nous ne savons pas si des interactions ont également lieu à l'intérieur de la particule, lors de la pyrolyse du mélange intime.

A 1223 K, des réactions secondaires ont lieu au cours de la pyrolyse. Les gaz analysés sont donc le résultat de la pyrolyse primaire mais également des réactions secondaires de pyrolyse. Afin de savoir si les interactions ont lieu lors de la pyrolyse primaire ou lors de la pyrolyse secondaire, nous avons réalisé des expériences spécifiques dans lesquelles la pyrolyse secondaire est limitée.

3.3 Pyrolyse primaire de mélanges de trois composés

Dans cette partie, nous avons fixé la température de pyrolyse à 673 K pour réaliser uniquement la pyrolyse primaire. Les autres paramètres opératoires sont identiques à ceux fixés lors des expériences réalisées à 1223 K.

Comme précédemment, il y a interaction entre composés si le rendement calculé pour chaque gaz (par la loi d'addition) est différent du rendement en gaz du mélange, mesuré expérimentalement.

A 673 K, peu de gaz est formé. Les basses températures favorisent en effet la formation de vapeurs condensables et de char. Dans nos conditions de pyrolyse, seuls CO et CO₂ sont analysés.

La Figure V-7 représente les différences entre les rendements en gaz calculés et les rendements en gaz, mesurés expérimentalement, pour le mélange simple et pour le mélange intime.

On constate que la loi d'addition :

- prévoit bien les rendements en CO et CO₂ du mélange simple. Ce résultat indique qu'il n'y a pas d'interaction au cours de la pyrolyse primaire du mélange simple.
- sous-estime les rendements en CO et CO₂ du mélange intime. Ce résultat montre qu'il y a des interactions au cours de la pyrolyse primaire du mélange intime.

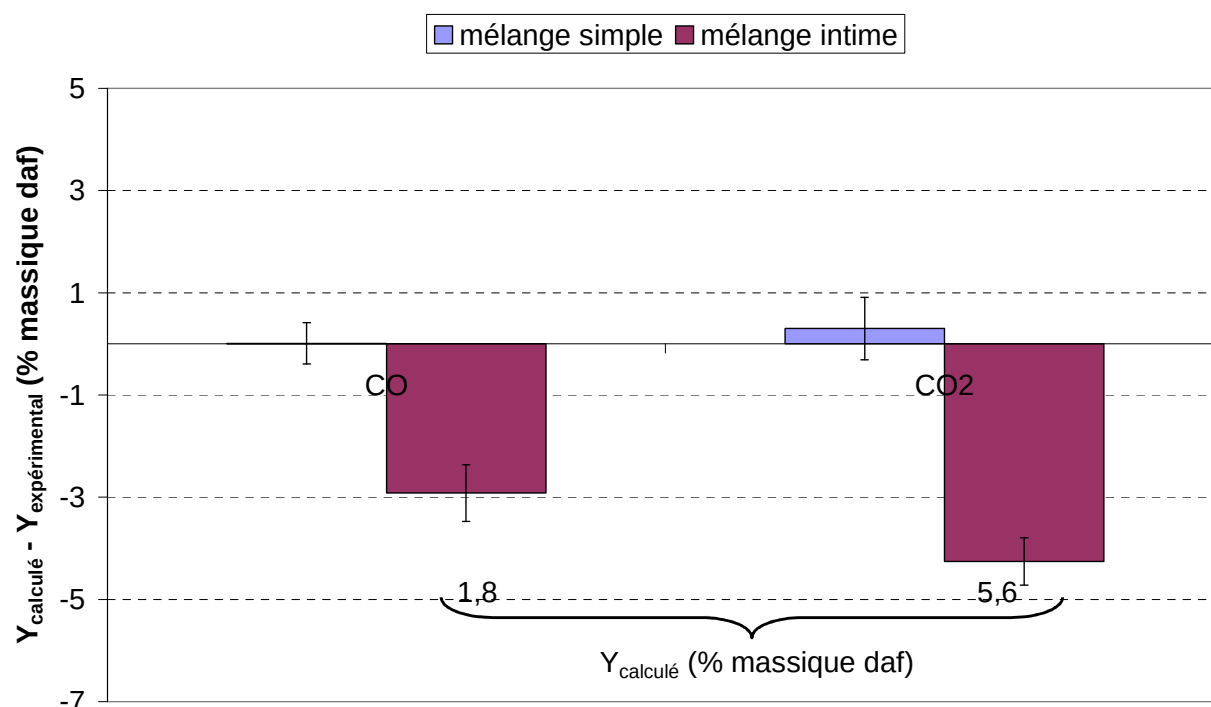


Figure V-7 : Différence entre les rendements en gaz calculés et les rendements en gaz des mélanges (simple et intime), mesurés expérimentalement à basse température (673 K)

A basse température, les interactions entre composés ont donc lieu au sein de la particule et non à l'extérieur de la particule.

Les expériences réalisées à 673 K peuvent à présent être vues comme « un instantané » des expériences réalisées à 1223 K. Il est donc probable qu'il y ait également des interactions au sein de la particule lors de la pyrolyse à haute température.

Rappelons toutefois que, lors de la pyrolyse à haute température, des interactions ont lieu dans le cas du mélange intime mais également dans le cas du mélange simple. Une question se pose alors : pourquoi des interactions ont-elles lieu lors de la pyrolyse du mélange simple à haute température et non lors de la pyrolyse du mélange simple à basse température ? L'explication la plus probable, selon nous, est que des interactions ont lieu à l'extérieur de la particule lors des réactions secondaires de pyrolyse (réactions homogènes en phase gaz et réactions hétérogènes, catalysées ou non).

Les résultats obtenus lors de la pyrolyse des mélanges à haute température et à basse température nous ont permis d'identifier la présence d'interactions aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur de la particule. Toutefois, il est difficile de mettre en évidence

expérimentalement la nature précise de ces interactions. Nous ne l'entreprendrons pas dans cette étude.

Afin de savoir si la présence (dans les mélanges de trois composés) d'un composé en particulier influence les réactions de pyrolyse, nous avons réalisé des expériences de pyrolyse de mélanges de composés deux à deux.

3.4 Pyrolyse de mélanges de composés deux à deux

Nous avons réalisé des mélanges simple et intime de composés deux à deux, les avons pyrolysés et avons comparé leurs rendements en gaz avec des rendements en gaz calculés par une loi d'addition.

Pour chaque gaz, le rendement est calculé de la façon suivante :

$$Y_{\text{mélange « c1-c2 »}} = 0,5 Y_{c1} + 0,5 Y_{c2}$$

avec :

Y : rendement en gaz

Indices :

c1 : composé 1

c2 : composé 2

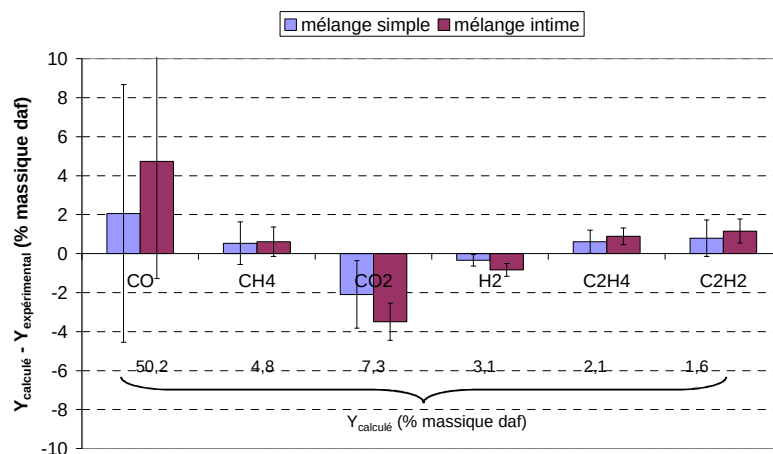
Il y a interaction si le rendement calculé pour chaque gaz est différent du rendement en gaz du mélange, mesuré expérimentalement.

La Figure V-8 représente les différences entre les rendements en gaz calculés et les rendements en gaz des mélanges (simple et intime), mesurés expérimentalement, pour les mélanges « cellulose-lignine », « cellulose-xylane » et « lignine-xylane ».

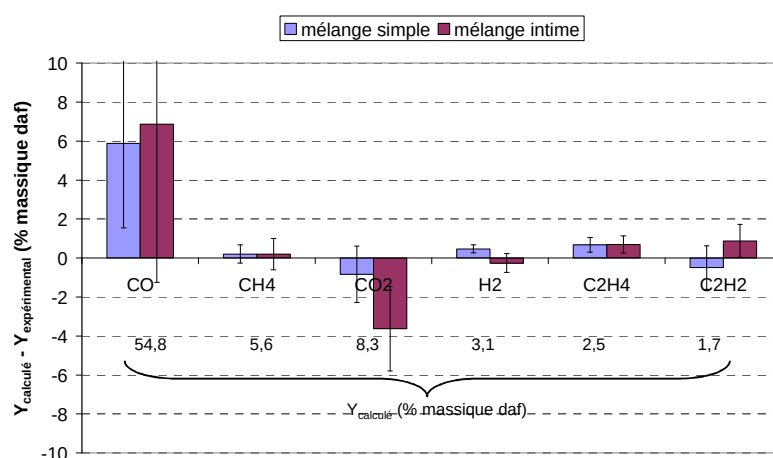
Les résultats montrent que des interactions ont lieu lors de la pyrolyse des mélanges simple et intime de composés deux à deux.

Pour le mélange cellulose-lignine, les rendements en C_2H_4 et C_2H_2 , mesurés expérimentalement, sont inférieurs à ceux calculés par la loi d'addition et les rendements en CO_2 et H_2 , mesurés expérimentalement, sont supérieurs à ceux calculés par la loi d'addition.

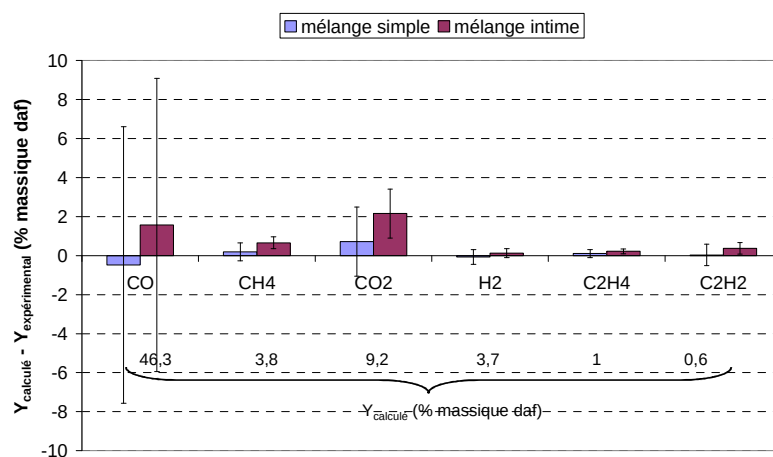
Pour le mélange cellulose-xylane, le rendement en CO_2 , mesuré expérimentalement, est supérieur à celui calculé par la loi d'addition et les rendements en CO et C_2H_4 , mesurés expérimentalement, sont inférieurs à ceux calculés par la loi d'addition.



(a)



(b)



(c)

Figure V-8 : Différences entre les rendements en gaz calculés et les rendements en gaz des mélanges « cellulose-lignine » (a), « cellulose-xylane » (b) et « lignine-xylane » (c), mesurés expérimentalement

Enfin, pour le mélange lignine-xylane, les rendements en CH_4 et CO_2 , mesurés expérimentalement, sont inférieurs à ceux calculés par la loi d'addition.

Les réactions de pyrolyse ne semblent donc pas influencées par la présence dans les mélanges d'un composé en particulier.

4 Effet de la matière minérale

4.1 Introduction

Nous avons montré dans le chapitre II que la présence de certains minéraux dans la biomasse peut influencer les réactions de pyrolyse. Dans cette partie, nous souhaitons étudier l'effet des minéraux sur la formation de gaz de pyrolyse.

Deux techniques sont généralement utilisées pour étudier l'effet de la matière minérale sur la pyrolyse de la biomasse :

- le lavage de la biomasse
- l'imprégnation de la biomasse en minéraux.

Nous avons donc réalisé un lavage à l'eau du hêtre II, dans le but d'éliminer une partie des minéraux ainsi qu'une imprégnation du hêtre II en minéraux. Les méthodes de préparation du hêtre lavé et du hêtre imprégné sont présentées dans le chapitre III. Nous rappelons que le hêtre lavé contient moins de K et de Ca que le hêtre brut. Le hêtre imprégné contient 1,2 % de matière minérale, soit 6 fois plus que le hêtre lavé.

Toutefois, le lavage et l'imprégnation du bois provoquent une modification de la composition de la biomasse en cellulose, hémicellulose, lignine et extractibles. En effet, nous avons montré dans le chapitre III qu'environ 8,2 % de la masse du bois brut est éliminée par le lavage. La masse de minéraux éliminée par lavage correspond à environ 0,02 % de la masse de bois brut.

Le lavage du bois et l'imprégnation du bois en minéraux ont donc été réalisés avec des protocoles identiques d'un point de vue des durées ainsi que des quantités d'eau et de bois. Ainsi, il est probable que la modification de la composition du bois lors de ces deux traitements soit identique.

Dans un premier temps, nous comparerons les rendements en gaz obtenus lors de la pyrolyse du hêtre brut et du hêtre lavé. Nous verrons ainsi si une modification de la composition du bois par le lavage influence la formation de gaz. Puis, nous verrons si les minéraux imprégnés

dans le bois influencent la formation de gaz lors de la pyrolyse (mélange intime minéraux + bois). Enfin, cet effet sera comparé à l'effet des cendres sur les réactions se déroulant à l'extérieur de la particule en réalisant des expériences de pyrolyse de mélanges simples « bois lavé + cendres ».

4.2 Effet du lavage du bois sur les rendements en gaz

Le bois après lavage a perdu :

- environ 8,2 % (en masse) d'extractibles et/ou de composés solubles dans l'eau (comme l'hémicellulose par exemple)
- une très faible quantité de matière minérale (environ 10 % de la matière minérale initialement présente).

Contrairement à Di Blasi et al. ou Fahmi et al., nous n'avons pas réussi à extraire les minéraux du bois par un simple lavage à l'eau [DiBlasi00, Fahmi07].

Dans cette partie, nous nous proposons de comparer les rendements en gaz du bois brut avec les rendements en gaz du bois lavé pour étudier l'effet de la modification de la composition du bois sur la formation de gaz.

La Figure V-9 représente les rendements en gaz du bois brut et du bois lavé.

Les résultats montrent que le bois lavé et le bois brut forment les mêmes quantités de C_2H_4 , C_2H_2 et H_2 . Pour CO_2 , il est difficile de conclure du fait des incertitudes sur les mesures. Par contre, le bois lavé forme plus de CH_4 et de CO que le bois brut. Par conséquent, la quantité totale de gaz analysée pour le bois lavé est supérieure à celle analysée pour le bois brut.

Un lavage à l'eau affecte donc les rendements en CH_4 et CO lors de la pyrolyse. Les différences observées entre les rendements en gaz du bois brut et du bois lavé sont certainement dues à la différence de composition de ces bois en cellulose, hémicellulose, lignine et extractibles ; une autre possibilité est qu'une réduction de 10 % de la quantité de minéraux dans le bois suffise à influencer la formation de gaz.

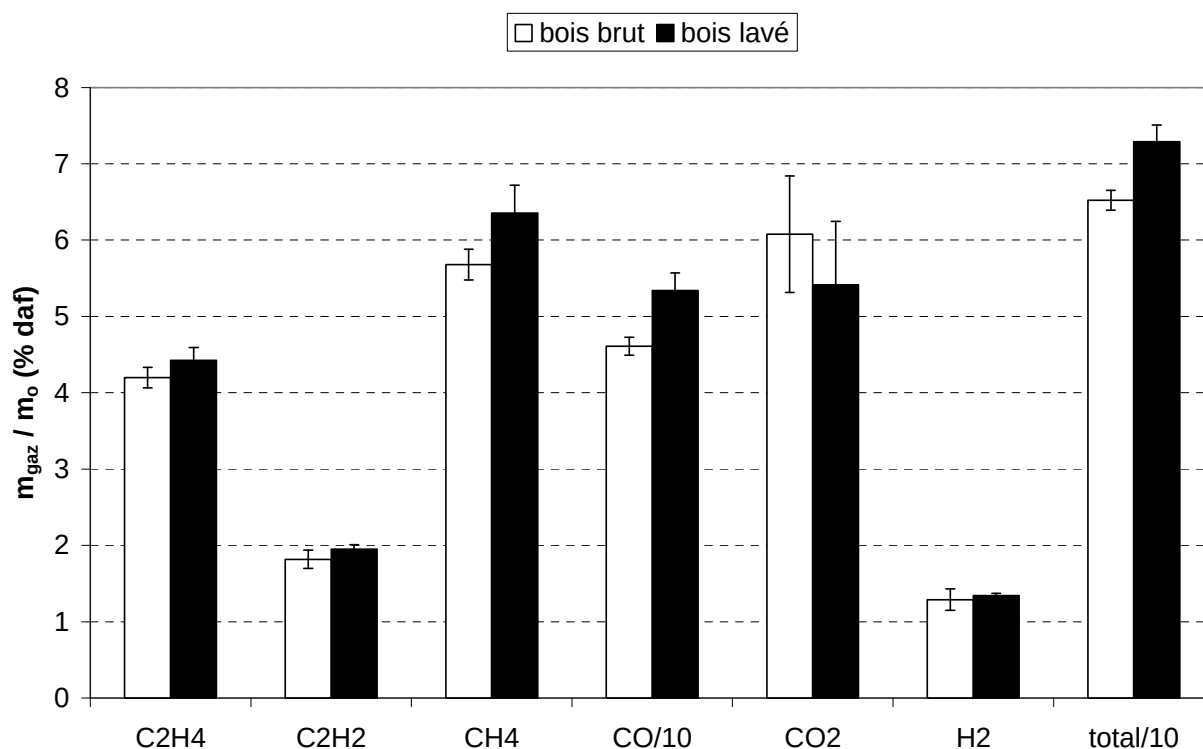


Figure V-9 : Rendements en gaz du bois brut et du bois lavé

4.3 Effet de l'ajout de cendres au bois sur les rendements en gaz

La Figure V-10 représente les rendements en gaz du bois lavé, du bois imprégné et des mélanges simples « bois lavé + 1 % de cendres » et « bois lavé + 10 % de cendres ». Le mélange simple « bois lavé + 1 % de cendres » et le bois imprégné contiennent la même quantité de minéraux. Cependant, les minéraux présents dans les cendres de paille ne sont pas de la même nature que les minéraux présents dans le bois imprégné. En effet, le bois imprégné contient seulement une partie des minéraux présents dans les cendres de paille (solubles dans l'eau) alors que le mélange simple contient tous les minéraux présents dans les cendres de paille.

Les résultats montrent que :

- le bois lavé et le mélange simple « bois lavé + 1 % de cendres » forment les mêmes quantités de gaz lors de la pyrolyse ;
- le mélange « bois lavé + 10 % de cendres » forme légèrement moins de CH₄ que le mélange « bois lavé + 1 % de cendres » mais les deux mélanges forment des quantités identiques des autres gaz ;

- le bois imprégné forme moins de CH_4 , moins de CO et beaucoup plus de CO_2 que le bois lavé. Ces résultats sont en accord avec la littérature [Bru07, Biomasters07]. Par contre, nous n'observons pas d'augmentation du rendement en H_2 , comme le prévoit la littérature. La quantité totale de gaz analysée est plus faible pour le bois imprégné que pour le bois lavé.

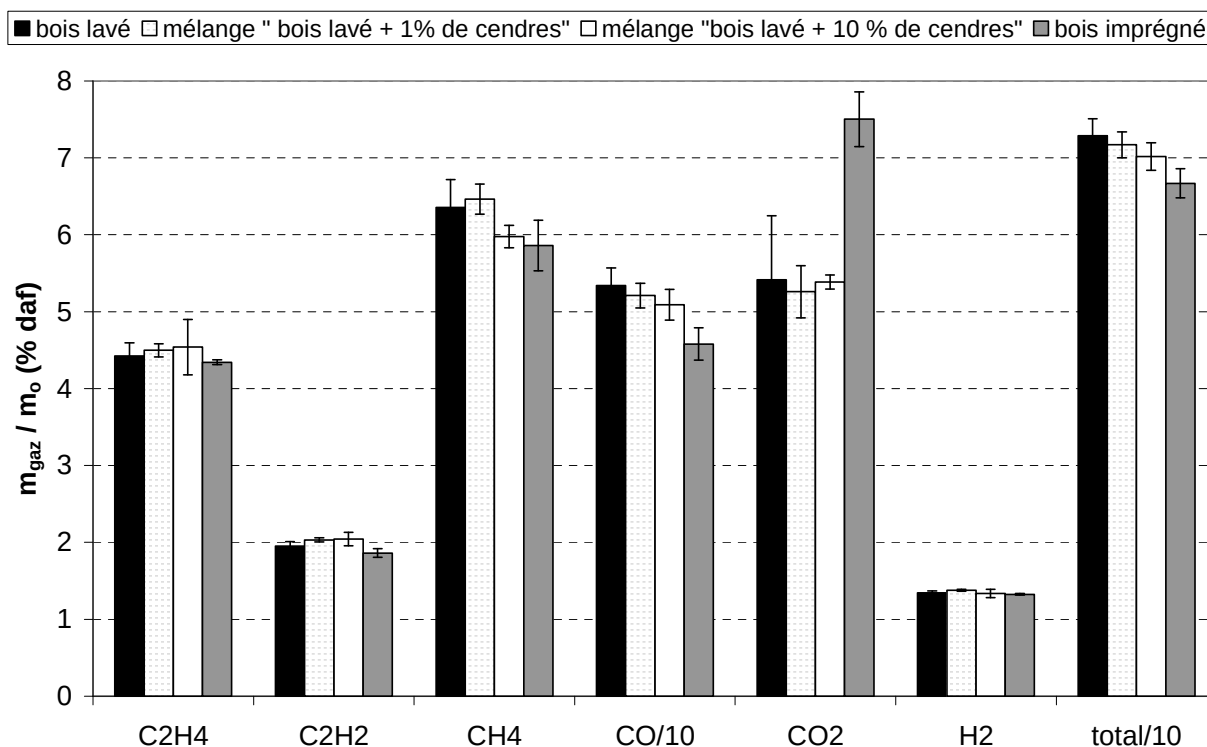


Figure V-10 : Rendements en gaz du bois lavé, des mélanges simples « bois lavé + cendres » et du bois imprégné

Nous pouvons donc conclure que :

- L'ajout de 10 % de cendres (par rapport à la masse de bois) dans la phase gaz n'influence pas les réactions de pyrolyse se déroulant à l'extérieur de la particule. Toutefois, il est possible qu'une plus grande quantité de cendres dans la phase gazeuse influence les réactions de pyrolyse.
- Certains minéraux influencent les réactions au sein de la particule. Nous avons vu dans le chapitre III que ces minéraux peuvent être K, Cr, Na, Ca et/ou P. Toutefois, cette liste n'est pas exhaustive car nous avons réalisé l'analyse d'un nombre limité d'éléments (les plus cités dans la littérature).
L'imprégnation de ces minéraux dans le bois semble favoriser les réactions qui provoquent une diminution de la quantité de gaz, telles que les réactions de

polymérisation par exemple. Ceci n'est pas tout à fait en accord avec les résultats de la littérature qui prévoient une diminution des quantités de vapeurs condensables et une augmentation des quantités de gaz et de char produites lors de la pyrolyse de biomasses imprégnées en minéraux.

4.4 Conclusions sur l'effet de la matière minérale

Les expériences de pyrolyse réalisées avec le bois lavé, le bois imprégné et les mélanges simples « bois + cendres » ont permis de mettre en évidence que :

- Certains minéraux (K, Cr, Na, Ca, P et/ou d'autres minéraux non analysés) influencent les réactions de pyrolyse à l'intérieur de la particule. En effet, le bois imprégné forme moins de CH₄, moins de CO et plus de CO₂ que le bois lavé. Ils favorisent les réactions qui provoquent une diminution de la quantité totale de gaz analysée.
- Les minéraux contenus dans les cendres de paille (K, Cr, Na, Ca et P et d'autres minéraux non identifiés) n'influencent pas les réactions de pyrolyse se déroulant à l'extérieur de la particule.

5 Conclusions

Dans notre tentative de prévision des rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine à partir d'une loi d'addition, nous avons fait les hypothèses suivantes :

- les différentes celluloses, issues des différentes biomasses, sont identiques ou au moins elles forment les mêmes gaz lors de la pyrolyse. Il en est de même pour les hémicelluloses et les lignines.
- les composés n'interagissent pas au sein de la biomasse lors de la pyrolyse
- la matière minérale n'influence pas les réactions de pyrolyse;
- les extractibles n'influencent pas les réactions de pyrolyse.

Nous avons conclu qu'il n'est pas possible de prévoir les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition.

Les résultats de ce chapitre montrent que :

- des interactions ont lieu lors de la pyrolyse de mélanges simple et intime de trois composés à haute température (1223 K). Des expériences réalisées à plus basse température (673 K) ont montré que les interactions n'ont lieu qu'à l'intérieur de la particule, lors de la pyrolyse primaire. Ces interactions sont certainement dues à de fortes concentrations de gaz, vapeurs condensables et /ou de char au sein de la particule lors de la pyrolyse. Ces résultats laissent penser que les interactions observées à l'extérieur de la particule lors de la pyrolyse à haute température sont dues aux réactions secondaires de pyrolyse.

La nature des interactions est difficile à mettre en évidence par des expériences. Nous ne l'avons pas entrepris dans cette étude. Par contre, nous avons montré que des interactions ont lieu lors de la pyrolyse de mélanges de deux composés (simples et intimes). Les réactions de pyrolyse ne sont donc pas influencées par la présence dans les mélanges d'un composé en particulier.

- certains minéraux (K, Cr, Na, Ca, P et/ou d'autres minéraux non analysés) influencent les réactions de pyrolyse à l'intérieur de la particule de bois, en particulier les réactions qui provoquent une diminution de la quantité de gaz, comme la polymérisation par exemple. Les minéraux contenus dans les cendres de paille (K, Cr, Na, Ca, P et d'autres minéraux non analysés) n'influencent pas les réactions de pyrolyse se déroulant à l'extérieur de la particule de bois (à raison de 10 % de cendres - par rapport à la masse de bois pyrolysé - dans la phase gaz).
- les différentes lignines, issues de différentes biomasses, ne forment pas les mêmes quantités de gaz. Il en est de même pour les hémicelluloses et dans une moindre mesure pour les celluloses. Toutefois, il est possible que les procédés d'extraction aient altéré la structure des composés. Nous ne pouvons donc pas conclure de façon simple quant à l'origine des différences observées entre les rendements en gaz des composés d'une même famille.

Les résultats obtenus dans ce chapitre expliquent, de façon non exhaustive, pourquoi il n'est pas possible de prévoir, à partir d'une simple loi d'addition, les rendements en gaz d'une biomasse ligno-cellulosique quelconque en fonction de sa composition en cellulose,

hémicellulose et lignine. Ils montrent également que l'effet des interactions entre composés ainsi que l'effet de la matière minérale sur la formation de gaz de pyrolyse sont du même ordre de grandeur.

Après avoir étudié la chimie de la pyrolyse en situation intrinsèque, nous allons, dans le chapitre VI, réaliser des expériences de pyrolyse avec des particules de hêtre de tailles millimétrique et centimétrique. Nous réaliserons également une simulation numérique des réactions de reformage des gaz de pyrolyse en vue d'une valorisation énergétique du gaz de synthèse obtenu par plusieurs filières de conversion énergétique. L'objectif de ce chapitre est de se rapprocher des conditions industrielles mises en œuvre lors de la valorisation énergétique de la biomasse.

CHAPITRE VI

VERS L'APPLICATION INDUSTRIELLE

1 Introduction

Jusqu'à présent, les expériences de pyrolyse ont été réalisées dans des conditions de chimie intrinsèque, c'est à dire sans limitation par les transferts. Cependant, les procédés industriels de conversion thermochimique de la biomasse mettent en oeuvre des particules de plus grand diamètre. Au sein de ces particules existent des limitations par les transferts. Dans ce chapitre, nous avons cherché à nous rapprocher de ces conditions. Nous avons donc réalisé des expériences de pyrolyse avec des particules de tailles millimétrique et centimétrique, dans lesquelles les transferts sont limitants, et avons quantifié la formation de gaz et de char lors de la pyrolyse.

En vue d'une application industrielle, nous avons simulé le reformage des gaz issus de la pyrolyse de ces particules de hêtre et de plusieurs biomasses. Trois filières de valorisation énergétique sont considérées pour le gaz de synthèse obtenu après reformage :

- cogénération (chaleur + électricité)
- carburant liquide après réaction dans un procédé Fischer Tropsch
- hydrogène pour alimenter une pile à combustible de type PEM (membrane échangeuse de protons).

Nous avons ainsi déterminé, pour chaque taille de particules et chaque type de biomasse :

- le pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse bruts (en kJ/g gaz) comme référence ;
- le rendement énergétique de la transformation de la biomasse en gaz de synthèse (exprimé en kJ gaz (PCS)/g biomasse daf) par l'opération « pyrolyse + reformage » pour une application en cogénération ;
- la quantité de gaz de synthèse (exprimée en g/g biomasse daf) obtenue après reformage des gaz de pyrolyse et réaction de Water Gas Shift (WGS) partielle. La réaction de WGS est ici ajustée pour obtenir un rapport molaire H_2/CO égal à 2, contrainte imposée pour la synthèse de carburants liquides par procédé Fischer Tropsch ;
- la quantité de H_2 (exprimée en g/g biomasse daf) obtenue après reformage des gaz de pyrolyse et réaction complète de WGS, pour une application de type pile à combustible (PEM).

Dans ce chapitre, les simulations décriront le reformage des gaz de pyrolyse uniquement (quantifiés dans le chapitre IV ainsi que dans ce chapitre) ; les vapeurs condensables ne sont pas pris en compte dans la simulation. Nous écartons également volontairement le char car celui-ci est produit en quantités faibles dans nos conditions de pyrolyse rapide (qui favorisent la formation de gaz). De plus, il est facilement valorisable par d'autres voies, décrites dans le chapitre I.

Cette étude reste académique et a pour seul objectif de mesurer l'importance du choix de la biomasse - tant du point de vue de la taille des particules que de la nature de la biomasse - pour la production de gaz de synthèse et d'hydrogène.

2 Pyrolyse de particules de biomasse de taille millimétrique et centimétrique

2.1 Introduction

Le broyage de la biomasse est un procédé énergivore. Il n'est pas économiquement envisageable de broyer des particules à 100 μm - taille pour laquelle la chimie de la réaction contrôle la cinétique - avant leur injection dans un procédé industriel.

En vue d'une application industrielle, nous avons donc réalisé des expériences de pyrolyse de particules de tailles millimétrique et centimétrique. Les diamètres des particules pyrolysées sont : 1 mm, 10 mm et 20 mm. Le dispositif expérimental utilisé est le réacteur tubulaire horizontal, décrit dans le chapitre III. La température de pyrolyse est de 950°C.

Le but de ces expériences est de quantifier les gaz et les solides formés en fin de pyrolyse en fonction de la taille des particules.

La biomasse de référence est le hêtre, qui fait partie des essences dominantes en France (environ 10 % des forêts) et qui est considéré comme un excellent bois de chauffage.

2.2 Evolution de la quantité de produits de pyrolyse en fonction de la taille des particules

Nous avons réalisé des expériences de pyrolyse avec des particules de 1 mm, 10 mm et 20 mm dans le réacteur tubulaire horizontal et avons comparé leurs rendements en gaz avec ceux obtenus lors de la pyrolyse de fines particules (125-200 μm) dans le RFE.

2.2.1 Pourquoi ne pas réaliser les expériences de pyrolyse des fines particules dans le four tubulaire horizontal ?

Dans le réacteur tubulaire horizontal, l'inertie thermique de la cuillère ralentit le réchauffement des fines particules. Des expériences, non présentées ici, ont montré que des particules de 125-200 μm étaient pyrolysées en 5 à 10 s dans le réacteur tubulaire horizontal, contre moins d'une seconde dans le RFE.

L'inertie thermique de la cuillère est mise en évidence dans la Figure VI-1. Cette figure représente les rendements en gaz obtenus lors de la pyrolyse des particules de hêtre de 125-200 μm dans le RFE et dans le réacteur tubulaire horizontal.

“NM” représente les hydrocarbures Non Méthaniques (autres que le méthane), quantifiés par ionisation de flamme (cf chapitre III), dont les quantités de C_2H_2 et C_2H_4 (quantifiées par IRTF) ont été soustraites. Le principe d'analyse des NM par ionisation de flamme permet de quantifier le nombre d'atomes de carbone, mais ne permet pas de déterminer la nature des hydrocarbures. Pour nos calculs, nous retenons par hypothèse le C_6H_6 comme étant l'hydrocarbure représentant les NM.

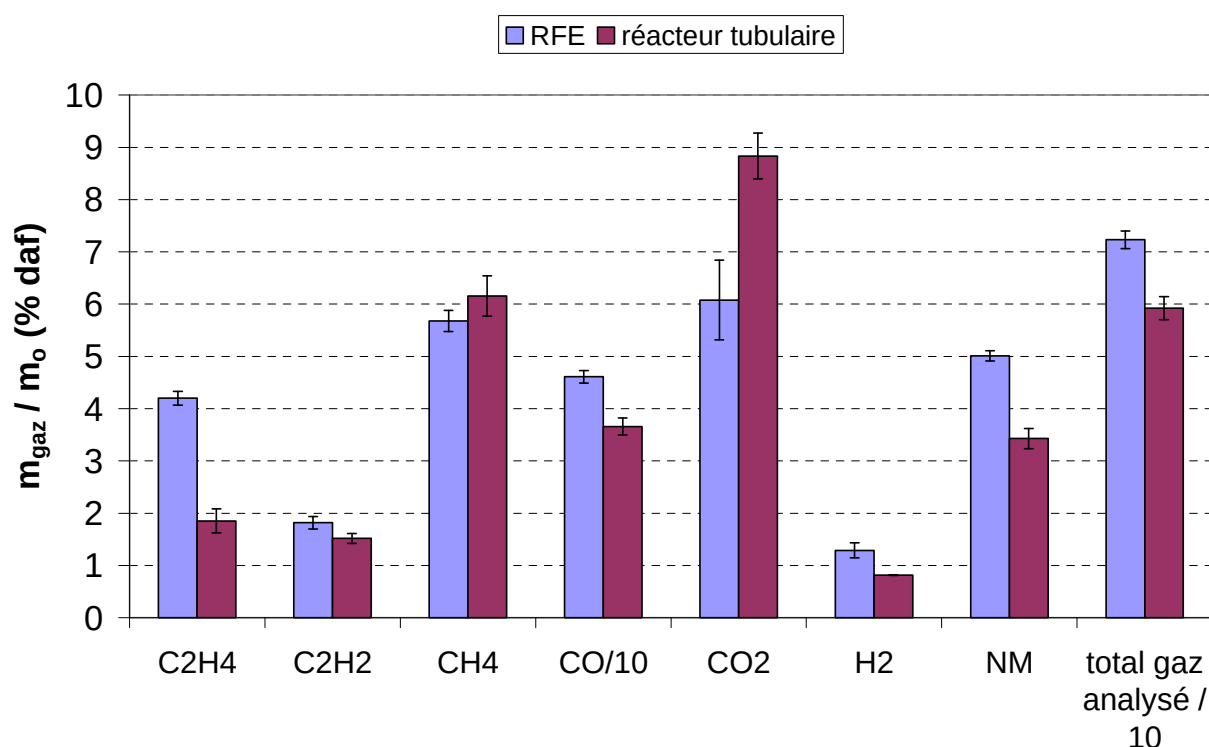


Figure VI-1 : Rendements en gaz obtenus lors de la pyrolyse des particules de hêtre de 125-200 μm dans le RFE et dans le réacteur tubulaire horizontal.

Dans le réacteur tubulaire, la pyrolyse des particules de hêtre produit moins de chaque type de gaz que dans le RFE, sauf pour CH_4 et CO_2 . L'inertie thermique de la cuillère influence donc la production de gaz de pyrolyse.

Dans le cas des particules de 1 mm, la pyrolyse sera réalisée en utilisant une grille en toile métallique de faible maille, dont la masse est très faible et qui permet la circulation du gaz d'atmosphère tout autour de chaque particule. Ainsi, l'inertie thermique sera moins importante que dans la cuillère, et le réchauffement de la particule sera donc moins ralenti. En ce qui concerne les particules de 10 mm et 20 mm, le problème de l'inertie thermique ne se pose pas, étant donné que ces particules ont peu de surface en contact avec la cuillère.

2.2.2 Rendements en gaz et en chars de particules de hêtre de tailles différentes

La Figure VI-2 représente les rendements en gaz et en char, obtenus en fin de pyrolyse, en fonction de la taille des particules de hêtre.

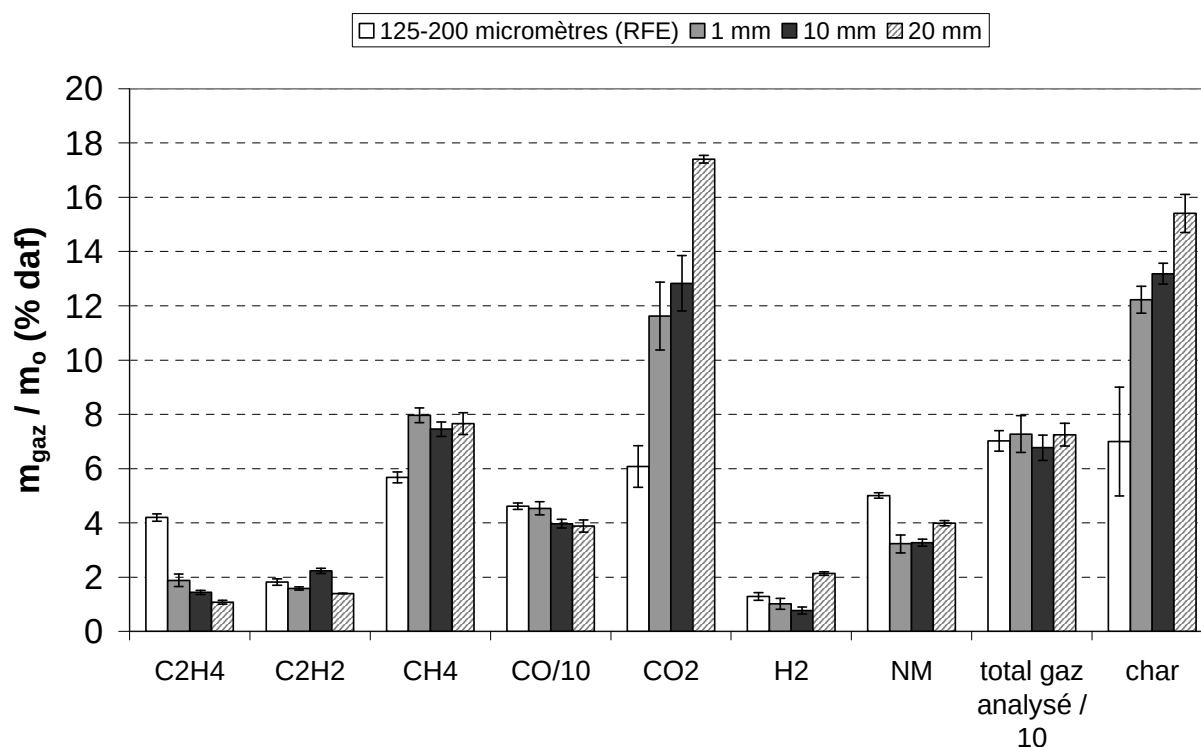


Figure VI-2 : Rendements en gaz et en chars obtenus en fin de pyrolyse en fonction de la taille des particules de hêtre (125-200 μm , 1 mm, 10 mm et 20 mm)

Les résultats montrent que quand le diamètre des particules augmente :

- le rendement en C_2H_4 diminue considérablement ;

- le rendement en CO diminue de 17 % entre une taille de particules de 125-200 μm et une taille de particule de 20 mm ;
- le rendement en CO_2 augmente considérablement ;
- le rendement en char augmente de 75 % entre une taille de particules de 125-200 μm et une taille de particule de 20 mm.

Pour C_2H_2 , CH_4 , H_2 et les NM, l'évolution des rendements n'est pas monotone en fonction de la taille des particules.

On constate toutefois que les rendements en CH_4 des particules de 1 mm, 10 mm et 20 mm sont similaires (entre 7,5 et 8 %). Ils sont, par contre, plus élevés que le rendement en CH_4 des particules de 125-200 μm , qui est de 5,7 %.

Les quantités totales de gaz analysées sont sensiblement identiques pour toutes les tailles de particules.

Le Tableau VI-1 rassemble les quantités de gaz et de char obtenues lors de la pyrolyse des particules de différentes tailles ainsi que les rendements en H_2O estimés et les rendements en vapeurs condensables calculés (complément à 100). Le rendement en H_2O (séchage + pyrolyse) ainsi que le rendement en char relatifs au RFE, ont été estimés en s'appuyant sur les travaux de Zanzi [Zanzi02, Zanzi96].

Tableau VI-1 : Bilans massiques « gaz + char + vapeurs condensables » pour les particules de différentes tailles

		Diamètre des particules			
		125-200 μm	1 mm	10 mm	20 mm
Rendement (% massique daf)	Gaz analysés (sans NM)	65,2	69,5	64,4	68,5
	NM	5,0	3,2	3,3	4,0
	H_2O (estimé)	8 à 12	8 à 12	8 à 12	8 à 12
	Char	5 à 9	12,2	13,2	15,4
	Vapeurs condensables (complément à 100)	8,8 à 16,8	3,1 à 7,1	7,1 à 11,1	0 à 2

La pyrolyse des particules de 125-200 μm forme beaucoup plus de vapeurs condensables que la pyrolyse des particules de 1 mm, 10 mm et 20 mm. La pyrolyse des particules de 20 mm ne forme quasiment pas de vapeur condensable. Il est donc probable que plus le diamètre de la

particule augmente, plus les réactions de craquage des vapeurs condensables au sein de la particule sont favorisées.

On remarque toutefois que les quantités de vapeurs condensables pour les particules de 125-200 μm et de 10 mm sont de l'ordre de 10 % alors qu'on s'attendrait plutôt à des rendements inférieurs à 5 % [Zanzi02, Zanzi96]. L'estimation des quantités de H_2O d'une part, ainsi que l'hypothèse faite pour le calcul des rendements en NM d'autre part, peuvent expliquer ces résultats.

2.2.3 Vérifications expérimentales

Afin d'être certain de pouvoir attribuer les résultats trouvés précédemment à un effet de la taille des particules, il nous a semblé intéressant :

- de vérifier que le passage par un sac d'échantillonnage n'a pas d'impact sur la quantification des gaz ;
- de vérifier que les particules de 125-200 μm , les particules de 1mm et les billes de 10 mm et 20 mm proviennent d'une essence de hêtre similaire et forment les mêmes quantités de gaz dans les mêmes conditions de pyrolyse. En effet, les différences observées au niveau des rendements en gaz et en char des particules de hêtre de tailles différentes pourraient être attribuées à des différences de composition (selon l'origine du bois) et non à la différence de taille des particules.

2.2.3.1 Le sac d'échantillonnage a-t-il un impact sur l'analyse des gaz?

Afin de vérifier que le sac d'échantillonnage n'a pas d'impact sur l'analyse des gaz, nous avons réalisé des expériences de pyrolyse dans le RFE avec des particules de hêtre de 125-200 μm en collectant d'une part les gaz de pyrolyse dans un sac d'échantillonnage et d'autre part en analysant les gaz « en ligne ». La Figure VI-3 représente les rendements en gaz de pyrolyse des particules de 125-200 μm obtenus par analyse directe et par analyse après collecte dans le sac d'échantillonnage.

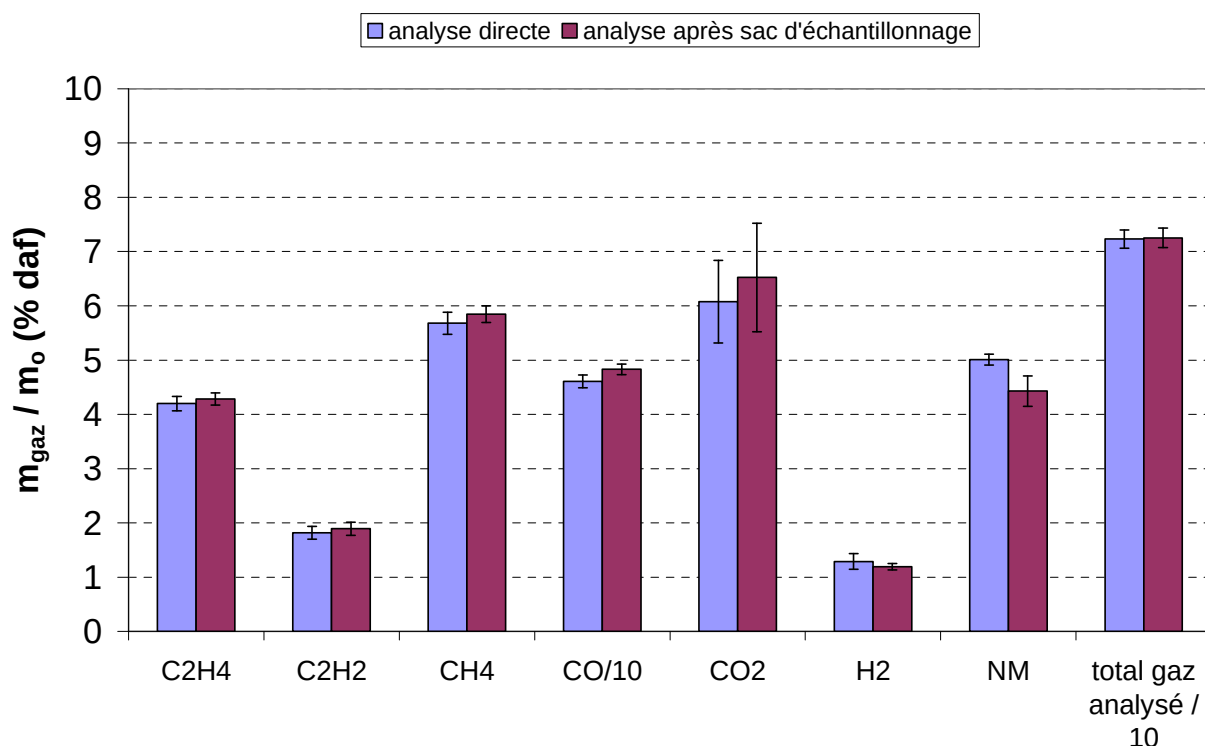


Figure VI-3 : Rendements en gaz de pyrolyse des particules de 125-200 μm obtenus par analyse directe et par analyse après collecte dans le sac d'échantillonnage

Les résultats montrent qu'il n'y a pas ou très peu de différence au niveau des rendements en gaz suivant les deux méthodes d'analyse. Par conséquent, nous pouvons conclure que le sac d'échantillonnage n'a pas d'impact sur la quantification des gaz.

2.2.3.2 Les particules de tailles différentes proviennent-elles d'une essence de hêtre similaire?

Afin de vérifier que la composition des particules n'est pas à l'origine des résultats trouvés dans le paragraphe 2.2.2, nous avons :

- broyé les particules de 1 mm et râpé les billes de 10 et 20 mm afin d'obtenir une taille de particule commune, de l'ordre de 100-200 μm ;
- comparé les rendements en gaz des particules râpées et broyées avec les rendements en gaz des particules de hêtre de 125-200 μm obtenus lors de la pyrolyse dans le réacteur tubulaire horizontal.

Avant ceci, des expériences préliminaires ont été nécessaires afin de choisir la masse de solide à introduire dans la cuillère. La masse de solide doit en effet vérifier plusieurs conditions :

- elle ne doit pas être trop faible pour que la pesée soit précise
- elle ne doit pas être trop faible pour que la quantification des gaz de pyrolyse soit fiable
- elle ne doit pas être trop élevée pour qu'il n'y ait pas de limitation par les transferts dans le lit de particules.

Pour déterminer la masse de bois à introduire dans la cuillère, nous avons réalisé des expériences préliminaires de pyrolyse avec différentes masses de bois (différentes hauteurs de lit de particules) et avons comparé les rendements en char.

La Figure VI-4 représente les rendements en char de pyrolyse en fonction de la masse de bois introduite initialement dans la cuillère.

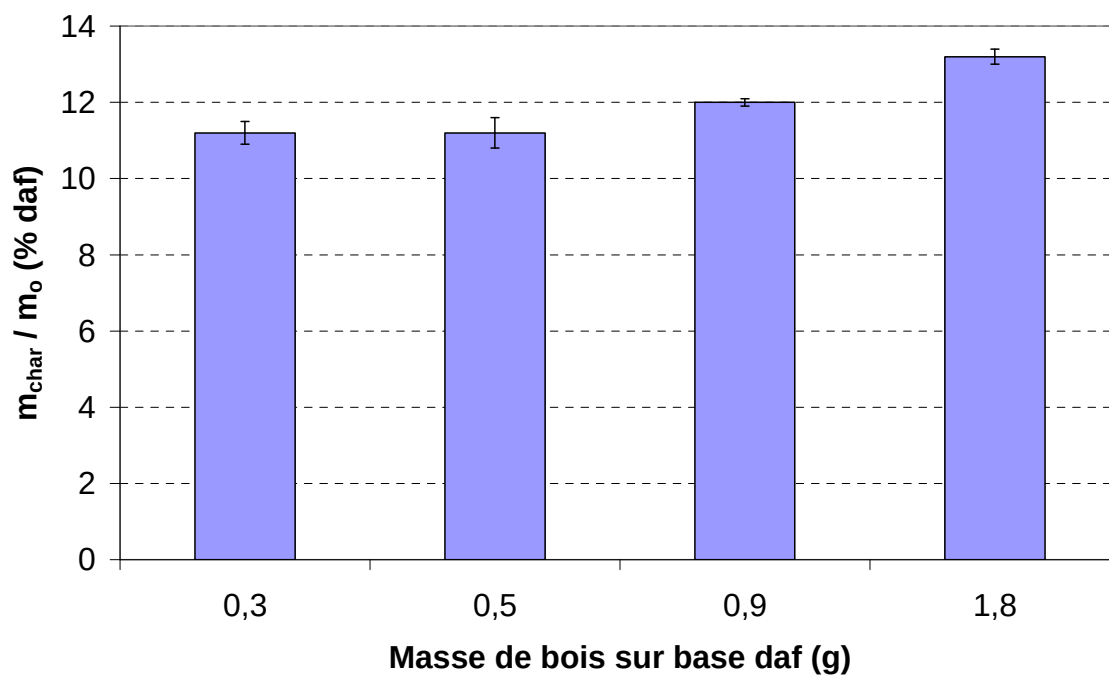


Figure VI-4 : Rendements en char de pyrolyse en fonction de la masse de bois introduite initialement dans la cuillère

Les résultats montrent que les rendements en char de pyrolyse sont identiques lorsque les masses de bois sont de 0,3 g (hauteur du lit de particules d'environ 0,6 mm) et de 0,5 g (hauteur du lit de particules d'environ 1 mm). Par contre, le rendement en char est plus élevé

pour des masses de bois initiales de 0,9 g et 1,8 g (hauteur du lit de particules d'environ 1,7 mm et 3,4 mm), mettant en évidence des limitations par les transferts.

Pour les raisons évoquées précédemment (pesée et quantification des gaz), nous fixerons la masse de bois à 0,5 g.

La Figure VI-5 représente les rendements en gaz des particules de 125-200 μm , des particules de 1 mm broyées et des particules de 10 mm et de 20 mm rapées, obtenus lors de la pyrolyse dans le réacteur tubulaire.

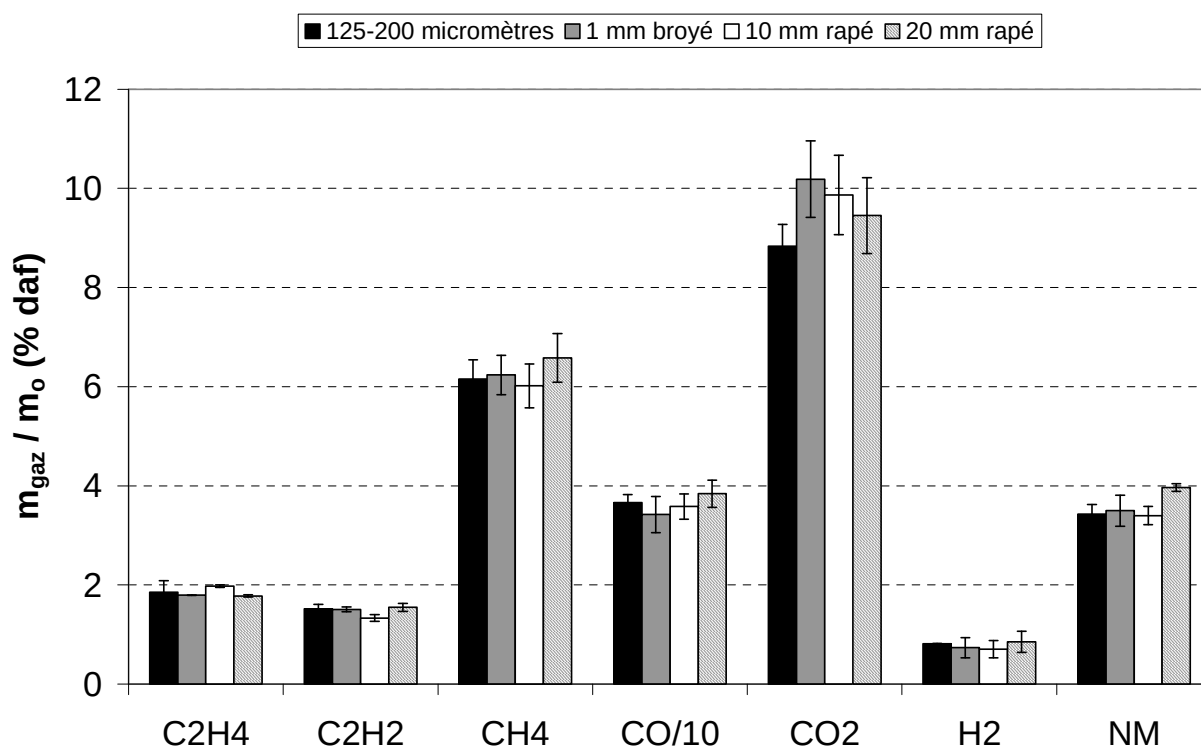


Figure VI-5 : Rendements en gaz des particules de 125-200 μm , des particules de 1 mm broyées et des particules de 10 mm et 20 mm rapées obtenus lors de la pyrolyse dans le réacteur tubulaire.

Les résultats montrent qu'il n'y a pas ou peu de différence entre les rendements en gaz des particules de 125-200 μm et les rendements en gaz des particules broyées et rapées. Par conséquent, nous pouvons affirmer que les différences de rendements en gaz observées lors de la pyrolyse des particules de hêtre de tailles différentes ne sont pas dues à des différences de composition.

2.3 Conclusions

Pour se rapprocher des conditions industrielles, nous avons pyrolysé des particules de tailles millimétrique et centimétrique et avons étudié l'effet de la taille des particules sur la formation de gaz et de char. Les résultats ont montré que les rendements en gaz sont sensiblement différents selon la taille des particules.

Toutefois, ces résultats sont difficilement interprétables en terme de « valorisation énergétique » des gaz obtenus à l'issue de la pyrolyse de ces particules de différentes tailles. Nous abordons cet aspect dans la partie suivante.

3 Valeur énergétique des gaz avant et après vaporeformage autotherme

3.1 Introduction

L'objectif de cette partie est de mesurer l'importance du choix de la biomasse, tant du point de vue de la taille des particules que de la nature de cette biomasse, pour la formation de gaz de pyrolyse possédant un pouvoir calorifique élevé d'une part et pour la formation d'une grande quantité de gaz de synthèse et d'hydrogène d'autre part.

Dans un premier temps, nous mettrons en évidence l'influence de la taille des particules et l'influence de la nature de la biomasse sur le pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse « bruts ».

Dans un second temps, nous réaliserons une simulation du reformage des gaz de pyrolyse. Le gaz de synthèse obtenu est valorisable selon trois filières :

- cogénération
- carburant liquide, après réaction de WGS partielle et réaction catalytique de Fischer Trosch (que nous ne traiterons pas dans cette étude).
- hydrogène, après réaction de WGS complète

Dans cette étude, nous ne tenons pas compte des étapes de purification des gaz, nécessaires avant une application industrielle.

3.2 Pouvoir calorifique des gaz de pyrolyse « bruts »

Dans cette partie, deux hypothèses sont faites concernant les gaz de pyrolyse :

- l'azote n'est pas pris en compte
- ils sont composés uniquement de CO, H₂, CO₂, CH₄, C₂H₄ et C₂H₂ (gaz que nous analysons). Seuls ces gaz seront pris en compte lors de la simulation du reformage ; ce qui représente entre 65 et 70 % de la masse de biomasse initiale (cf 1^{ère} ligne du tableau VI-1). Les NM, la vapeur d'eau, les vapeurs condensables et les chars ne seront pas pris en compte dans la simulation.

Dans le Tableau VI-2 sont rassemblés les valeurs des PCS (Pouvoir Calorifique Supérieur) calculées pour les gaz issus de la pyrolyse des particules de hêtre de tailles différentes ainsi que les rendements énergétiques, exprimés en kJ gaz (PCS)/g de bois sec et sans minéraux. On remarque que les PCS des gaz issus de la pyrolyse des particules de hêtre de tailles différentes sont assez similaires (écart de 11 % environ entre la valeur minimale et la valeur maximale). Il en est de même pour les rendements énergétiques.

Tableau VI-2 : Pouvoir calorifique des gaz issus de la pyrolyse des particules de hêtre de tailles différentes

Tailles de particules	PCS du gaz de pyrolyse (kJ/g de gaz)	Rendement énergétique (kJ/g de bois daf)
125-200 µm	19,3	12,6
1 mm	17,5	12,2
10 mm	17,2	11,1
20 mm	18,1	12,4

Dans le Tableau VI-3 sont rassemblés les PCS des gaz issus de la pyrolyse dans le RFE des différentes biomasses (présentées dans le chapitre III et le chapitre IV) ainsi que les rendements énergétiques. On remarque que les écarts entre les rendements énergétiques obtenus à partir des différentes biomasses sont importants (l'écart entre la valeur minimale et la valeur maximale est de 38 %). Ces écarts sont plus importants que ceux existant entre les rendements énergétiques obtenus à partir des particules de hêtre de tailles différentes (l'écart entre la valeur minimale et la valeur maximale est de 12,6 %).

On remarque que le PCS le plus élevé est celui du gaz obtenu à l'issue de la pyrolyse de la balle de riz. Par contre, le rendement énergétique le plus élevé est celui obtenu à partir du mélange sapin-épicéa. Ce résultat s'explique par le fait qu'une quantité de gaz plus importante a été analysée lors de la pyrolyse du mélange sapin-épicéa que lors de la pyrolyse de la balle de riz.

Tableau VI-3 : Pouvoir calorifique des gaz issus de la pyrolyse des différentes biomasses

Biomasses	PCS du gaz de pyrolyse (kJ/g de gaz)	Rendement énergétique (kJ/g de biomasse daf)
Hêtre II	19,3	12,6
Mélange sapin-épicéa	21,7	13,4
Balle de riz	23,0	11,2
Ecorce	19,9	10,1
Herbe	20,7	9,1

3.3 Valeur énergétique du gaz après reformage

3.3.1 Introduction

Comme le montre la Figure VI-6, le reformage des gaz de pyrolyse permet d'obtenir un gaz de synthèse, valorisable selon trois filières :

- cogénération
- carburants liquides, après réaction de WGS partielle et réaction catalytique de Fischer Trosch
- hydrogène, après réaction de WGS complète

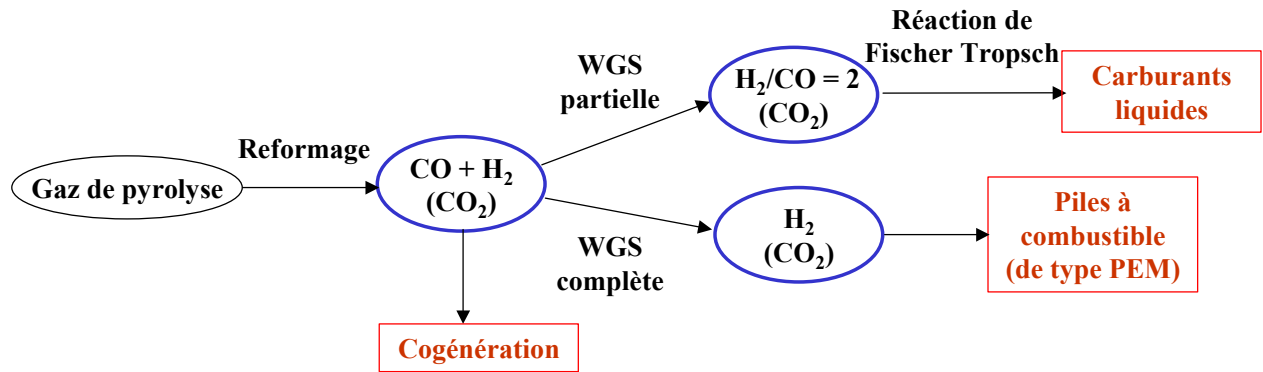


Figure VI-6 : Schéma représentant les différentes filières de valorisation énergétique du gaz de synthèse

Pour chaque filière, nous calculons respectivement :

- le rendement énergétique de la transformation de la biomasse en gaz de synthèse (exprimé en kJ gaz (PCS)/g biomasse daf) par l'opération « pyrolyse + reformage »
- la quantité de gaz de synthèse (exprimée en g/g biomasse daf) obtenue après l'opération « pyrolyse + reformage » et réaction de WGS partielle, ajustée pour obtenir un rapport molaire H_2/CO égal à 2
- la quantité d'hydrogène (exprimée en g/g biomasse daf) obtenue après l'opération « pyrolyse + reformage » et réaction complète de WGS

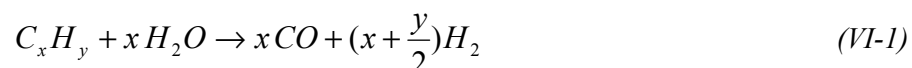
Pour ceci, nous utilisons le logiciel DSMOKE (ANNEXE 2) qui permet de simuler les réactions de reformage. Nous ne simulons pas numériquement la réaction de WGS.

3.3.2 Définitions et conditions adoptées

3.3.2.1 Reformage

Nous rappelons qu'il existe trois grands types de reformage :

- le vaporeformage, réalisé sous vapeur d'eau, qui permet d'obtenir des concentrations importantes d'hydrogène mais qui demande un apport de chaleur extérieur (réaction endothermique). Il permet de transformer les hydrocarbures gazeux et condensables en CO et H_2 selon l'équation :



- l'oxydation partielle, réalisée sous oxygène pur ou sous air, qui forme moins d'hydrogène que le vaporeformage mais qui ne nécessite pas d'apport de chaleur extérieur (réaction exothermique) ;
- le vaporeformage autotherme, réalisé sous vapeur d'eau et sous air (ou sous O_2 pur), qui est une combinaison des deux procédés précédents. La chaleur nécessaire au vaporeformage est apportée par une oxydation partielle des gaz.

Notre choix s'est porté sur le vaporeformage autotherme, qui présente l'avantage d'un apport de chaleur interne (nécessaire au reformage) réalisé par la réaction d'oxydation. Ceci rend plus facile l'intégration thermique de ce genre de procédé.

La simulation de ce reformage a été réalisée en conditions de réacteur parfaitement agité, grâce au logiciel DSMOKE. La température de reformage ainsi que le temps de séjour ont été fixés respectivement à 1400°C et 1 s. En effet, les calculs cinétiques montrent que ces conditions suffisent pour atteindre l'état d'équilibre des réactions et donc la formation d'une quantité maximale d' H_2 et de CO, sans persistance de CH_4 ou d'autres hydrocarbures [Marty02]. Ces résultats seront présentés dans la partie suivante.

Dans notre étude, nous ne réalisons pas d'intégration thermique d'un procédé (comme la récupération de la chaleur des produits pour le préchauffement des réactifs). Comme le montre la Figure VI-7, nous considérons que les gaz de pyrolyse, la vapeur d'eau et l'air (agent oxydant) sont alimentés à l'entrée du réacteur de reformage à une température de 950°C (température des gaz de pyrolyse). L'air, plutôt que l'oxygène pur, est choisi comme agent oxydant car il est souvent utilisé dans les procédés industriels du fait de sa disponibilité et de son faible coût. L'inconvénient est que l'azote présent dans l'air dilue les gaz du reformage et nécessite de consommer une plus grande quantité de gaz de pyrolyse que lorsque de l'oxygène pur est utilisé (lors de l'oxydation) afin de maintenir l'autothermie.

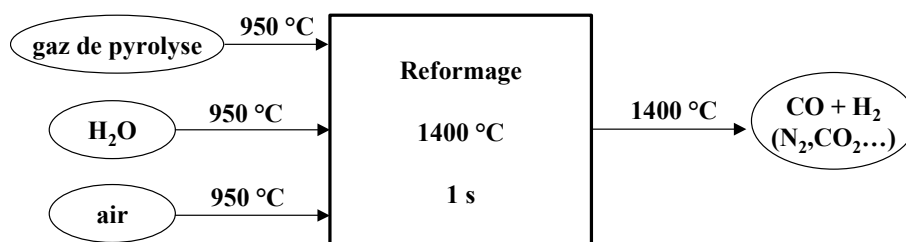


Figure VI-7 : Schéma de principe du reformage des gaz de pyrolyse

3.3.2.2 Réaction de Water Gas Shift (WGS)

Comme le montre la *Figure VI-6*, la réaction de WGS est une étape nécessaire après le reformage pour obtenir de l'hydrogène en grande quantité. Il est possible également de contrôler l'avancement de la réaction afin d'obtenir un gaz de synthèse avec un rapport molaire H_2 / CO égal à 2, rapport requis pour une réaction de Fischer Tropsch catalysée (au cobalt), qui permet la transformation du gaz de synthèse en carburant liquide.

La réaction de WGS a déjà été présentée précédemment. Il s'agit de la réaction entre CO et la vapeur d'eau :



Cette réaction est exothermique, et est favorisée par les basses températures (obtention de basses teneurs en CO). En revanche, la cinétique de la réaction de WGS est favorisée à haute température. La réaction de WGS, dans un unique réacteur, est limitée d'un point de vue thermodynamique, mais elle peut être améliorée si elle est réalisée dans plusieurs réacteurs successifs avec des refroidissements intermédiaires. C'est ce qui est largement appliqué dans les systèmes industriels, pour lesquels il est fait usage de deux réacteurs de WGS successifs avec un refroidissement intermédiaire du reformat entre eux-ci. On peut distinguer :

- le réacteur de HTS (High Temperature Shift) dans lequel la réaction de WGS est conduite à haute température, typiquement 270 à 450°C selon le type de catalyseur utilisé ;
- le réacteur de LTS (Low Temperature Shift) dans lequel la réaction de WGS est conduite à plus basse température, typiquement 160 à 270°C selon le type de catalyseur utilisé.

Les teneurs volumiques sèches en CO en sortie de ces réacteurs varient ainsi généralement de 3 à 5 % et de 0,3 à 1 % respectivement pour les réacteurs HTS et LTS.

Après le reformage, la réaction de WGS est une étape nécessaire pour obtenir de l'hydrogène en grande quantité. Il est possible également de contrôler l'avancement de la réaction afin d'obtenir un gaz de synthèse avec un rapport molaire H_2 / CO égal à 2 ; rapport requis pour une réaction de Fischer Tropsch catalysée, qui permet la transformation du gaz de synthèse en carburant liquide.

Dans cette étude, pour la production d'un gaz de synthèse avec un rapport molaire H_2 / CO égal à 2, nous supposons que seule une partie du CO est transformée en CO_2 et H_2 . Pour la production de H_2 , nous supposons que la totalité du CO présent dans les gaz de reformage est transformé en CO_2 et H_2 selon l'équation VI-2.

3.3.3 Conditions communes aux simulations

Débits d'air et de vapeur d'eau

Nous avons simulé la réaction de vaporeformage autotherme des gaz issus de la pyrolyse de particules de hêtre de tailles différentes et de plusieurs biomasses.

Les simulations ont été réalisées avec plusieurs débits de vapeur d'eau. Pour chaque débit de vapeur d'eau, le débit d'air a été ajusté de telle sorte que le reformage soit autotherme.

Pour chaque taille de particules et chaque biomasse, nous avons tracé la courbe représentant le rendement énergétique de la transformation de la biomasse en gaz de synthèse par l'opération « pyrolyse + reformage » (exprimée en $\text{kJ gaz (PCS)}/\text{g de biomasse daf}$) en fonction du débit de vapeur d'eau. Chaque courbe présente un débit de vapeur d'eau optimal pour lequel le rendement énergétique est maximal. La Figure VI-8 représente le rendement énergétique obtenu à partir des particules de 1 mm en fonction du débit de vapeur d'eau. Le rendement maximal est obtenu pour un débit de vapeur d'eau d'environ 0,35 g/s. Les courbes relatives aux autres particules de différentes tailles et aux biomasses ne seront pas présentées dans ces travaux.

Le Tableau VI-4 rassemble les débits de vapeur d'eau (optimal) et d'air injectés pour réaliser le vaporeformage autotherme des gaz de pyrolyse des particules de différentes tailles et des biomasses (gaz de pyrolyse injectés avec un débit de 1 g/s).

Temps de séjour et température

La Figure VI-9 représente les quantités de gaz obtenues après reformage des gaz de pyrolyse des particules de hêtre de 125-200 μm à 1400°C (pour un débit de vapeur d'eau optimal et un débit d'air ajusté pour l'autothermie) en fonction du temps de séjour des gaz.

Les résultats montrent qu'une température de reformage de 1400°C et un temps de séjour de 1 s suffisent pour atteindre l'état d'équilibre des réactions et donc la formation d'une quantité maximale d'H₂ et de CO, avec une très faible persistance de CH₄.

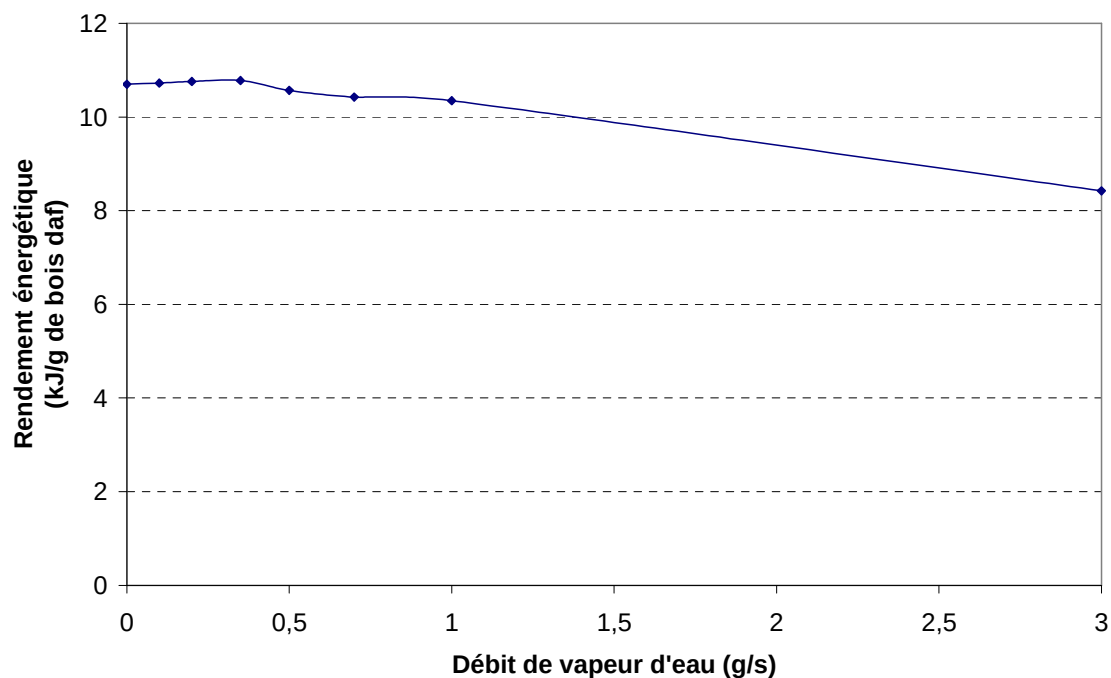


Figure VI-8 : Rendement énergétique obtenu à partir des particules de hêtre de 1 mm en fonction du débit de vapeur d'eau

Tableau VI- 4 : Débits de vapeur d'eau (optimal) et d'air pour le reformage d'1 g/s de gaz issu de la pyrolyse des particules de différentes tailles et des biomasses.

	Débit (g/s)	
	vapeur d'eau	air
Hêtre 125-200 µm	0,30	0,93
Hêtre 1 mm	0,35	0,98
Hêtre 10 mm	0,20	0,93
Hêtre 20 mm	0,20	0,97
Mélange sapin-épicéa	0,20	0,94
Balle de riz	0,35	1,06
Ecorce	0,35	0,88
Herbe	0,20	1,0

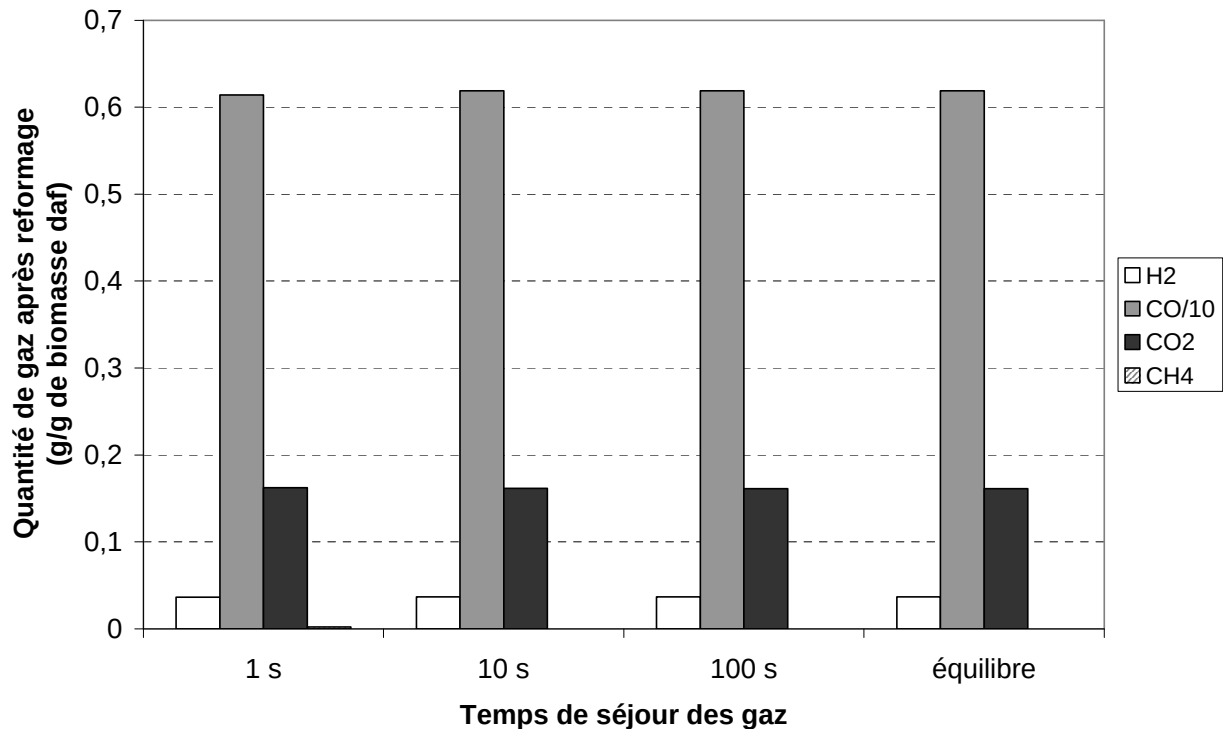


Figure VI-9 : Quantités de gaz obtenues après reformage à 1400 °C des gaz de pyrolyse des particules de hêtre de 125-200 μm en fonction du temps de séjour

Une fois les conditions de reformage fixées, nous avons déterminé pour chaque taille de particules et chaque biomasse :

- le rendement énergétique de la transformation de la biomasse en gaz de synthèse (exprimé en kJ gaz (PCS)/g biomasse daf) par l'opération « pyrolyse + reformage » (application cogénération);
- la quantité de gaz de synthèse (exprimée en g/g biomasse daf) obtenue après reformage des gaz de pyrolyse et réaction de WGS partielle, ajustée pour obtenir un rapport molaire H_2 / CO égal à 2 (application Fischer Tropsch);
- la quantité de H_2 (exprimée en g/g biomasse daf) obtenue après reformage des gaz de pyrolyse et réaction de WGS complète (application pile à combustible de type PEM).

3.3.4 Effet de la taille des particules

Les résultats concernant le reformage des gaz de pyrolyse des particules de différentes tailles sont regroupés dans le Tableau VI-5.

Tableau VI-5 : Effet de la taille des particules sur la formation de gaz de synthèse et d'hydrogène

Tailles de particules (hêtre)	Rendement énergétique (kJ gaz/g biomasse daf)	Quantité de CO + H ₂ après WGS partielle (g/g biomasse daf)	Quantité de H ₂ après WGS complète (g/g biomasse daf)
125-200 µm	11,4	0,43	0,080
1 mm	10,8	0,41	0,076
10 mm	9,9	0,37	0,070
20 mm	10,9	0,41	0,077

Le Tableau VI-5 montre que les particules de hêtre, quelle que soit leur taille, forment des gaz dont le pouvoir calorifique est sensiblement identique ainsi que des quantités similaires de gaz de synthèse et d'hydrogène pur. En effet, l'écart minimum entre les valeurs extrêmes, quel que soit le critère, est inférieur à 15 %. Le choix de la taille des particules ne semble pas prépondérant, quelle que soit la filière de conversion énergétique envisagée, malgré les différences observées sur les rendements en chaque gaz de pyrolyse.

On remarque toutefois qu'à partir des tailles de particules de hêtre de 125-200 µm, de 1 mm et de 20 mm, on obtient :

- un rendement énergétique très similaire (environ 11 kJ/g de bois)
- des quantités similaires de CO + H₂ après reformage des gaz de pyrolyse et réaction de WGS partielle (environ 0,42 g/g de biomasse)
- des quantités très similaires de H₂ après reformage des gaz de pyrolyse et réaction de WGS complète (environ 0,08 g/g de biomasse)

Mais le rendement énergétique obtenu à partir des particules de 10 mm est plus faible que les autres. De plus, les quantités de CO + H₂ obtenues après reformage et réaction de WGS partielle, ainsi que les quantités de H₂ obtenues après reformage et réaction de WGS complète, sont plus faibles pour les particules de 10 mm que pour les autres particules.

3.3.5 Influence du type de biomasse utilisé

Les résultats concernant le reformage des gaz de pyrolyse des différentes biomasses sont regroupés dans le Tableau VI-6.

Tableau VI-6 : Effet de la nature de la biomasse sur la formation de gaz de synthèse et d'hydrogène

Biomasses	Rendement énergétique (kJ gaz/g biomasse daf)	Quantité de CO + H ₂ après WGS partielle (g/g biomasse daf)	Quantité de H ₂ après WGS complète (g/g biomasse daf)
Sapin-épicéa	12,0	0,45	0,085
Hêtre	11,4	0,43	0,080
Balle de riz	10,0	0,38	0,071
Ecorce	9,0	0,34	0,064
Herbe	8,1	0,31	0,057

Les résultats montrent que le choix de la biomasse est prépondérant quelle que soit la filière de conversion énergétique envisagée. En effet, selon le type de biomasse utilisée :

- le rendement énergétique varie entre 8,1 kJ/g de biomasse pour l'herbe et 12 kJ/g de biomasse pour le mélange sapin-épicéa, soit 39 % de différence ;
- la quantité de gaz de synthèse, obtenue après reformage et réaction de WGS partielle, varie entre 0,31 g/g de biomasse pour l'herbe et 0,45 g/g de biomasse pour le mélange sapin-épicéa, soit 37 % de différence ;
- la quantité d'hydrogène varie entre 0,057 g/g de biomasse pour l'herbe et 0,085 g/g de biomasse pour le mélange sapin-épicéa, soit 39 % de différence.

Parmi les cinq biomasses utilisées pour ces travaux, le hêtre et le mélange sapin-épicéa permettent d'obtenir les rendements en gaz de synthèse et en hydrogène les plus élevés.

3.4 Conclusions

D'après les simulations réalisées, le reformage des gaz de pyrolyse à une température de 1400°C et un temps de séjour d'1 s permet la formation d'une quantité maximale d'H₂ et de CO, sans persistance de CH₄ ou d'autres hydrocarbures. La température des flux entrants (air, vapeur d'eau et gaz de pyrolyse) a été fixée à 950°C. Le débit optimal de vapeur d'eau a été déterminé de telle sorte que le rendement énergétique soit maximal. Le débit d'air a été ajusté de telle sorte que le reformage soit autotherme.

Les résultats des simulations montrent que le rendement énergétique varie peu en fonction de la taille des particules de hêtre. Il varie beaucoup plus en fonction de la nature de la biomasse (différence de presque 40 % entre les valeurs minimale et maximale).

Le choix de la biomasse est donc prépondérant dans les procédés de valorisation énergétique.

Le choix de la taille des particules est largement moins important.

4 Conclusions

Les expériences de pyrolyse réalisées dans le réacteur tubulaire horizontal avec des particules de tailles millimétrique et centimétrique ont montré que les rendements en gaz et en char sont sensiblement différents selon la taille des particules.

Cependant, les résultats des simulations des réactions de vaporeformage autotherme des gaz de pyrolyse ont montré que :

- la taille des particules influence peu la production de gaz de synthèse.
- le choix de la biomasse est prépondérant en vue d'une valorisation énergétique du gaz de synthèse selon trois filières :
 - cogénération ;
 - carburant liquide ;
 - hydrogène.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'objectif de notre étude était d'établir une relation entre la composition d'une biomasse et les quantités de gaz obtenues lors de sa pyrolyse flash à haute température.

Ce processus met en oeuvre des réactions hétérogènes et homogènes complexes. Afin de ne pas faire intervenir de transferts de chaleur et de matière au sein de la particule, nous avons commencé par étudier la pyrolyse (de façon expérimentale) en situation de chimie intrinsèque. Le Réacteur à Flux entraîné, qui permet d'imposer des vitesses de chauffage élevées aux particules, a été retenu pour cette étude. Nous avons montré que dans nos conditions de pyrolyse, une modification de la vitesse de chauffage n'influence pas la formation de gaz. Nous avons également confirmé les résultats de la littérature, à savoir que plus la température est élevée, plus les gaz sont formés en grande quantité. La température de pyrolyse a été fixée à 1223 K. De plus, nous avons vérifié que les réactions de pyrolyse se déroulaient en situation de chimie intrinsèque en montrant que la taille des particules - dans la plage 50-315 μm - n'avait aucune influence sur la formation de gaz.

Nous avons montré qu'il n'est pas possible de corrélérer, à partir d'une loi d'addition, les rendements en gaz d'une biomasse avec sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine. Plusieurs explications ont été proposées et étudiées une à une :

- Les composés interagissent lors de la pyrolyse. Nous avons mis en évidence des interactions à l'extérieur de la particule mais également au sein de la particule en réalisant des expériences avec des mélanges « simple » et « intime » de composés. En réalisant la pyrolyse primaire (à basse température) des mélanges de composés, nous avons montré que les interactions n'ont lieu qu'à l'intérieur de la particule (constituée des trois composés). Ces interactions sont probablement dues à de fortes concentrations de gaz, de vapeurs condensables et de char au sein de la particule. Ce résultat laisse penser que les interactions observées lors de la pyrolyse du mélange simple à haute température sont dues à des réactions secondaires de pyrolyse.
- Certains minéraux influencent les réactions de pyrolyse se déroulant à l'intérieur de la particule de biomasse. La présence de certains minéraux dans la particule favorise en effet la formation de CO_2 et défavorise la formation de CO et de CH_4 , ce qui provoque une diminution de la quantité totale de gaz analysée. Par contre, rajouter 10 % (par rapport à la masse de biomasse pyrolysée) de cendres de paille dans la phase gaz n'influence pas les réactions de pyrolyse se déroulant à l'extérieur de la particule.

- Différentes lignines, issues de différentes biomasses, ne forment pas les mêmes quantités de gaz de pyrolyse. Il en est de même pour les hémicelluloses et dans une moindre mesure pour les celluloses. Toutefois, les procédés d'extraction des composés de la biomasse sont susceptibles d'avoir modifié leurs structures. Par conséquent, les composés commerciaux n'ont peut-être pas la même structure que les composés présents dans les biomasses avant extraction. Il est donc très difficile de conclure quant à l'origine des différences observées entre les rendements en gaz.

Par contre, d'un point de vue applicatif, il semblerait que nous puissions prévoir, à 25 % près, les rendements en gaz d'une biomasse en fonction de sa composition (pour des rendements en gaz variant d'environ 60 % d'une biomasse à une autre).

Après avoir étudié la chimie de la pyrolyse en situation intrinsèque, nous avons eu une vision plus applicative. Nous avons réalisé des expériences de pyrolyse avec des particules millimétrique et centimétrique dans un réacteur tubulaire horizontal. Les résultats ont montré que les rendements en gaz sont sensiblement différents selon la taille des particules. Lorsque la taille des particules augmente, les rendements en C_2H_4 et CO diminuent et les rendements en CO_2 et en char augmentent.

Nous avons finalement évalué dans quelle mesure le choix de la biomasse affecte les quantités de gaz de synthèse obtenus après reformage des gaz de pyrolyse. Trois filières de valorisation énergétique ont été considérées pour ce gaz de synthèse :

- cogénération (chaleur + électricité)
- carburant liquide après réaction dans un procédé Fischer Tropsch
- hydrogène pour alimenter une pile à combustible.

Nous avons réalisé une simulation numérique du vaporeformage autotherme des gaz de pyrolyse uniquement, le char et les vapeurs condensables étant écartés. Une température de reformage de $1400^{\circ}C$ et un temps de séjour de 1 s suffisent à atteindre l'état d'équilibre des réactions, et donc à produire une quantité maximale de CO et de H_2 , avec une très faible persistance de CH_4 . La quantité de vapeur d'eau a été déterminée de telle sorte que le pouvoir calorifique du gaz de synthèse obtenu soit maximal ; la quantité d'air a été ajustée de telle sorte que le reformage soit autotherme.

Les résultats ont montré que le rendement énergétique de la transformation de la biomasse en gaz de synthèse par l'opération « pyrolyse + reformage » varie entre 8,1 kJ gaz/g de biomasse daf pour l'herbe à 12,0 kJ gaz/g de biomasse daf pour le mélange sapin-épicéa.

La quantité de gaz de synthèse obtenue après reformage des gaz de pyrolyse et réaction partielle de Water Gas Shift (WGS) varie entre 0,31 g/g de biomasse daf pour l'herbe à 0,45 g/g de biomasse daf pour le mélange sapin-épicéa.

Enfin, la quantité de H₂ obtenue après reformage des gaz de pyrolyse et réaction complète de WGS varie entre 0,057 g/g de biomasse daf pour l'herbe à 0,085 g/g de biomasse daf pour le mélange sapin-épicéa.

Le choix de la biomasse affecte donc largement les quantités de gaz de synthèse et d'hydrogène obtenues. A contrario, le choix de la taille des particules affecte peu les quantités de gaz de synthèse et d'hydrogène obtenues.

Perspectives :

Il semble possible de prévoir, à 25 % près, les rendements en gaz d'une biomasse en fonction de sa composition en cellulose, hémicellulose et lignine à partir d'une loi d'addition. Ce résultat est à confirmer en réalisant des expériences de pyrolyse avec plusieurs autres biomasses de compositions différentes.

Des premières pistes d'explications ont été proposées concernant les interactions entre composés lors de la pyrolyse de mélanges. Des expériences complémentaires pourraient peut-être permettre de mettre en évidence la nature précise de ces interactions. Par exemple, des expériences de pyrolyse de chaque composé sous atmosphère enrichie en CO, H₂ ou CO₂ pourraient permettre de savoir si une modification de l'atmosphère de pyrolyse influence les rendements en gaz.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[ADEME/PROCEDIS04] : G. Antonini, M. Hazi, Pyrolyse - Gazéification de déchets solides, Etat de l'art des procédés existants, Faisabilité de traitement d'un déchet par Pyrolyse ou Gazéification, Etude ADEME / PROCEDIS, Juin **2004**.

[AFNOR03] : NF M 03-004 – Combustibles minéraux solides – Détermination de l'indice de matières volatiles, Février **2003**.

[AFNOR94] : NF M 03-003 – Combustibles minéraux solides – détermination du taux de cendres, Octobre **1994**.

[AFNOR94b] : NF M 03-006 – Combustibles minéraux solides – Détermination du taux de carbone fixe, Octobre **1994**.

[Antal83] : M. Antal, Effects of reactor severity on the gas-phase pyrolysis of cellulose-and kraft lignin- derived volatile matter, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 22, pp. 336-375, **1983**.

[Biagini06] : E. Biagini, F. Barontini, et al., Devolatilization of biomass Fuels and Biomass Components Studied by TG/FTIR Technique, Ind. Eng. Chem. Res., 45, pp. 4486-4493, **2006**.

[Biomasters07] : J. Lédé, Rapport de synthèse finale du projet Biomasters (ECD079), **2007**.

[Bitowft89] : B. Bitowft, L.A. Andersson, et al., Fast pyrolysis of sawdust in an entrained flow reactor, Fuel, Vol 68, pp. 561-566, **1989**.

[bmedia02] : <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/paroi/architecture.htm#>

[Boissonnet06] : G. Boissonnet, F. Broust, et al., Revue sur les procédés de pyrolyse rapide (Projet Précond' - Volet 1 – tâche 2) Livrable L1a, Novembre **2006**.

[Boutin98] : O. Boutin, M. Ferrer et al., Radiant flash pyrolysis of cellulose – Evidence for the formation of short life time intermediate liquid species, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 47, pp. 13-31, **1998**.

[Boutin02] : O. Boutin, M. Ferrer et al., Flash pyrolysis of cellulose pellets submitted to a concentrated radiation : experiments and modelling, Chem. Eng. Sci., 57, pp. 15-25, **2002**.

[Bridgeman07] : T.G. Bridgeman, L.I. Darvell, et al., Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops, Fuel, 86, pp. 60-72, **2007**.

[Bridgwater00] : A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, Fast pyrolysis processes for biomass, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 4, pp. 1-73, **2000**.

[Broido71] : A. Broido, M. Weinstein, Low temperature isothermal pyrolysis of cellulose, Combustion Science and Technology, 3, pp. 285-296, **1971**.

[Broust03] : F. Broust, Le cyclone : un réacteur multifonctionnel. Application à la pyrogazéification et à la pyroliquéfaction de la biomasse, mémoire de thèse INPL, Nancy : LSGC-CNRS, **2003**.

[Bru07] : K. Bru, J. Blin, et al., Pyrolysis of metal impregnated biomass : An innovative catalytic way to produce gas fuel, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 78, pp. 291-300, **2007**.

[Caballero96] : J.A. Caballero, R. Font, et al., Comparative study of the pyrolysis of almond shells and their fractions, holocellulose and lignin. Product yields and kinetics. Thermochemica Acta, 276, pp. 57-77, **1996**.

[Cances06] : J. Cances, Formation et réduction des Nox par un charbon, un lignite, un anthracite et un coke de pétrole dans des conditions d'un précalcinateur de cimenterie, mémoire de thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2006**.

[Cirad07] : P. Girard, L. Van de steene, Valorisation thermochimique de la biomasse : la gazéification, www.transferts-lr.org/content/download/2347/19466/version/1/file/Proc%E9d%E9+de+gaz%E9ification+pour+la+v...

[Commandré02] : J.M. Commandré, Formation des oxydes d'azote lors de la combustion de coques de pétrole dans des conditions de précalcinateur de cimenterie, mémoire de thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2002**.

[Corella88] : J. Corella, A. Monzon, et al., Ultra-fast Biomass Pyrolysis in a High-Temperature (2200°C), Fluid-Wall Reactor, Journal of Solar Energy Engineering, Vol 110, pp. 10-13, **1988**.

[Das04] : P. Das, A. Ganesh, et al., Influence of pretreatment for deashing of sugarcane bagasse on pyrolysis products, Biomass and Bioenergy, 27, pp. 445-457, **2004**.

[Deglise04] : X. Deglise, A. Donnot, Bois énergie, Sciences et techniques de l'ingénieur article BE 85, 35, **2004**.

[Demirbas04] : A. Demirbas, Effect of initial moisture content on the yields of oily products from pyrolysis of biomass, J. Anal. Appl. Pyrolysis, 71, pp. 803-815, **2004**.

[Demirbas02] : A. Demirbas, Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification : effects of catalyst on hydrogen yield, Energy Conversion and Management, 43, pp. 897-909, **2002**.

[Devi04] : L. Devi, K.J. Ptasinski, et al., Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers : investigation using naphthalene as model biomass tar, Fuel Processing Technology, **2004**.

[Devi05] : L. Devi, K.J. Ptasinski, et al., Catalytic decomposition of biomass tars : use of dolomite and untreated olivine, Renewable Energy, 30, pp. 565-587, **2005**.

[Di Blasi00] : C. Di Blasi, C. Branca, et al., Degradation characteristics of straw and washed straw, Thermochimica Acta, 364, pp. 133-142, **2000**.

[Di Blasi01] : C. Di Blasi, C. Branca, et al., Pyrolytic Behavior and Products of Some Wood Varieties, Combustion and Flame, 124, pp. 165-177, **2001**.

[Di Blasi01b] : C. Di Blasi, C. Branca, Kinetics of primary product formation from wood pyrolysis, Industrial and Engineering Chemistry Research, 40, pp. 5547-5556, **2001**.

[Dupont06] : C. Dupont, Vapogazéification de la biomasse : contribution à l'étude de la phénoménologie entre 800 et 1000°C, mémoire de thèse, Université Claude Bernard-Lyon 1, **2006**.

[Dupont07] : C. Dupont, G. Boissonnet, et al., Study about the kinetic processes of biomass steam gasification, *Fuel*, 86, pp.32-40, **2007**.

[Dynamotive07] : <http://www.dynamotive.com/en/technology/index.html>, **2007**.

[Ecn06] : Energy Research Centre of the Netherlands, <http://www.ecn.nl/phyllis/single.html>, **2006**.

[enpc04]:
http://www.enpc.fr/fr/formations/ecole_virt/traveleves/cc/cc0304/hydrogene/H2.htm

[enr07] : <http://www.enr.fr/ActesColl2-SER.pdf>, **2007**.

[Fahmi07] : R. Fahmi, A.V. Bridgwater, et al., The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of Lolium and Festuca grasses, switchgrass and willow, *Fuel*, 86, pp. 1560-1569, **2007**.

[Faravelli98] : T. Faravelli, P. Gaffuri, et al., A wide range modelling study of oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures, *Trends in Chem. Eng.*, 4, **1998**.

[Fernández07] : M.J. Fernández, M.P. Para, et al., Sintering properties and distribution of elemental content in *Pinus pinaster* tree biomass, poster, 15th European Biomass Conference and Exhibition, ICC Berlin, Germany, 7-11 May **2007**.

[Franco03] : C. Franco, F. Pinto, et al., The study of reactions influencing the biomass steam gasification process, *Fuel*, 82, pp. 835-842, **2003**.

[Gani07] : A. Gani, I. Naruse, Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass, *Renewable Energy*, 32, pp. 649-661, **2007**.

[García-Ibañez04] : P. García-Ibañez, A. Cabanillas, et al., Gasification of leached orujillo (olive oil waste) in a pilot plant circulating fluidised bed reactor. Preliminary results, Biomass and Bioenergy, 27, pp. 183-194, **2004**.

[Goyal06] : H.B. Goyal, D. Seal, et al., Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review, Renewable and Sustainable Energy Reviews, **2006**.

[Güssing06] : <http://gasifiers.bioenergylists.org/files/IEAWS6Repotec10-06.pdf>, **2007**.

[Güssing06bis] : http://www.zae.uni-wuerzburg.de/files/hofbauer_zae-symposium06.pdf, **2007**.

[Hanaoka05] : T. Hanaoka, S. Inoue, et al., Effect of woody biomass components on air-steam gasification, Biomass and Bioenergy, 28, pp. 69-76, **2005**.

[ifp07] : http://www.ifp.fr/IFP/fr/decouvertes/gds_debats/avenir/demande/index.htm, **2007**.

[INRA06] : http://www.inra.fr/presse/evaluation_de_filieres_biomasse_cellulosique, **2007**.

[Johnston05] : B. Johnston, M.C. Mayo, et al., Hydrogen : the energy source for the 21st century, Technovation, 25, pp. 569-585, **2005**.

[Lédé02] : J. Lédé, F. Blanchard, et al., Radiant flash pyrolysis of cellulose pellets : products and mechanisms involved in transient and steady state conditions, Fuel, 81, pp. 1269-1279, **2002**.

[Li04] : S. Li, S. Xu, et al., Fast pyrolysis of biomass in free-fall reactor for hydrogen-rich gas, Fuel Processing Technology, 85, pp. 1201-1211, **2004**.

[Li04b] : X.T. Li, J.R. Grace, et al., Biomass gasification in a circulating fluidized bed, Biomass and Bioenergy, 26, pp. 171-193, **2004**.

[Llorente06] : M.J. Fernández Llorente, J.E. Carrasco García, Concentration of elements in woody and herbaceous biomass as a function of the dry ashing temperature, *Fuel*, 85, pp. 1273-1279, **2006**.

[Lv04] : P.M. Lv, Z.H. Xiong, et al., An experimental study on biomass air-steam gasification in a fluidized bed, *Bioresource Technology*, 95, pp. 95-101, **2004**.

[Marty02] : P. Marty, Procédé et dispositif de génération d'hydrogène par conversion à haute température avec vapeur d'eau, mémoire de thèse, Université de Perpignan, **2002**.

[Mermoud06] : F. Mermoud, S. Salvador, et al., Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles, *Fuel*, 85, pp. 1473-1482, **2006**.

[Mermoud06b] : F. Mermoud, Gazéification de charbon de bois à la vapeur d'eau : de la particule isolée au lit fixe continu, mémoire de thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2006**.

[Miller02] : B.B. Miller, D.R. Dugwell, et al., Partitioning of trace elements during the combustion of coal and biomass in a suspension-firing reactor, *Fuel*, 81, pp. 159-171, **2002**.

[Müller-Hagedorn07] : M. Müller-Hagedorn, H. Bockhorn, Pyrolytic behaviour of different biomasses (angiosperms) (maize plants, straws, and wood) in low temperature pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 79, pp. 136-146, **2007**.

[Nik-Azar97] : M. Nik-Azar, M.R. Hajaligol, et al., Mineral matter effects in rapid pyrolysis of beech wood, *Fuel Processing Technology*, 51, pp. 7-17, **1997**.

[Niksa91] : S. Niksa, Flashchain theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation, *Energy and Fuels*, 5, pp. 647-665, **1991**.

[Obernberger96] : I. Obernberger, F. Biedermann, et al., Concentrations of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 12, No. 3, pp. 211-224, **1997**.

[OLGA07] : Dahlman Filter Technology, Technical Information Paper : « OLGA Technology – Tar removal in Biomass gasification processes », **2007**.

[Ranzi97] : E. Ranzi, P. Gaffuri, et al., A wide range modelling study of iso-octane oxidation, Combust. Flame, 108, pp. 24-42, **1997**.

[Rao98] : T. Rajeswara Rao, A. Sharma, Pyrolysis rates of biomass materials, Energy, Vol.23, No. 11, pp. 973-978, **1998**.

[Rapagnà97] : S. Rapagnà, A. Latif, Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor : the influence of temperature and particle size on product yield and distribution, Biomass and Bioenergy, Vol. 12, No. 4, pp. 281-288, **1997**.

[Rensfelt78] : E. Rensfelt, G. Blomkvist, et al., Basic gasification studies for development of biomass medium-btu gasification processes, Energy for Biomass and Waste, IGT Symposium, Washington D.C., vol. 27, pp. 466-494, **1978**.

[Richaud04] : R. Richaud, A.A. Herod, et al., Comparison of trace element contents in low-temperature and high-temperature ash from coals and biomass, Fuel, 83, pp. 2001-2012, **2004**.

[Serio87] : M.A. Serio, D.G. Hamblen, et al., Kinetics of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis : Experiment and Theory, Energy and Fuel, **1987**.

[Shafizadeh79] : F. Shafizadeh, A.G.W. Bradbury, Thermal degradation of cellulose in Air and Nitrogen at low temperature, Journal of Applied Polymer Science, 23, pp. 1431-1441, **1979**.

[Sjostrom93] : E. Sjostrom, Wood Chemistry : Fundamentals and Applications. San Diego, Academic Press, Inc., **1993**.

[Solomon88] : P.R. Solomon, D.G. Hamblen, et al., General model of coal devolatilization, Energy and Fuel, 2, **1988**.

[Solomon92] : P.R. Solomon, M.A. Serio, et al., Coal pyrolysis : Experiments, Kinetics Rates and Mechanisms, Prog. Energy Combust. Sci, 18, **1992**.

[Solomon93] : P.R. Solomon, D.G. Hamblen, et al., A characterization method and model for predicting coal conversion behaviour, Fuel, 72, pp. 469-488, **1993**.

[Solomon06] : B.D. Solomon, A. Banerjee, A global survey of hydrogen energy research, development and policy, Energy Policy, 34, pp. 781-792, **2006**.

[Stoltze93] : S. Stoltze, U. Henriksen, et al., Gasification of straw in a large-sample TGA, Proceedings Nordic seminar on solid fuel reactivity, Gothenburg, **1993**.

[Thermya06] : www.thermya.com, **2007**.

[Thy06] : P. Thy, B.M. Jenkins, et al., High temperature elemental losses and mineralogical changes in common biomass ashes, Fuel, 85, pp.783-795, **2006**.

[Total06] : www.total.com/static/fr/medias/topic1492/Total_2006_Biomasse.pdf, **2007**.

[Turn98] : S. Turn, C. Kinoshita, et al., An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification, Int. J. Hydrogen Energy, Vol. 23, No. 8, pp. 641-648, **1998**.

[Unilim03] : http://www.unilim.fr/theses/2003/sciences/2003limo0020/these_body.html

[Vamvuka06] : D. Vamvuka, S. Troulinos, et al., The effect of mineral matter on the physical and chemical activation of low rank coal and biomass materials, Fuel, 85, pp. 1763-1771, **2006**.

[Van De Steene99] : L. Van De Steene, Thermochimie de la combustion à basses températures de solides pulvérisés : application à un charbon, mémoire de thèse, Institut National Polytechnique de Toulouse, **1999**.

[Van de Steene00] : L. Van De Steene, S. Salvador, et al., Controlling Powdered Fuel Combustion at Low Temperature in a New Entrained Flow Reactor, *Combust. Sci. and Tech.*, Vol. 159, pp. 255-279, **2000**.

[Varhegyi94] : G. Varhegyi, E. Jakab, et al., Is the Broido-Shafizadeh model for cellulose pyrolysis is true ?, *Energy and fuel*, 8, pp. 1335-1352, **1994**.

[Wei06] : L. Wei, S. Xu, et al., Characteristics of fast pyrolysis of biomass in a free fall reactor, *Fuel Processing Technology*, 87, pp. 863-871, **2006**.

[Williams99] : P.T. Williams, N. Nugranad, Comparison of products from the pyrolysis and catalytic pyrolysis of rice husks, *Energy*, 25, pp. 493-513, **2000**.

[Yang06] : H. Yang, R. Yan, et al., In-Depth Investigation of Biomass Pyrolysis Based on Three Major Components: Hemicellulose, Cellulose and Lignin, *Energy and Fuels*, 20, pp. 388-393, **2006**.

[Yang06b] : H. Yang, R. Yan, et al., Influence of mineral matter on pyrolysis of palm oil wastes, *Combustion and Flame*, 146, pp. 605-611, **2006**.

[Zanzi02] : R. Zanzi, K. Sjöström, et al., Rapid pyrolysis of agricultural residues at high temperature, *Biomass and Bioenergy*, 23, pp. 357-366, **2002**.

[Zanzi96] : R. Zanzi, K. Sjöström, et al., Rapid high-temperature pyrolysis of biomass in a free-fall reactor, *Fuel*, Vol. 75, No. 5, pp. 545-550, **1996**.

ANNEXE 1
PROGRAMME MATLAB
Recherche de composés théoriques

clear all

% Composition des biomasses

c1=0.48;

h1=0.234;

l1=0.285;

c2=0.46;

h2=0.32;

l2=0.219;

c3=0.415;

h3=0.353;

l3=0.232;

c4=0.252;

h4=0.303;

l4=0.445;

c5=0.589;

h5=0.383;

l5=0.028;

% Productions de gaz des biomasses (gb) (% daf de la biomase initiale)

% colonnes : 5 biomasses

gb=[2.25, 2.35, 1.84, 1.69, 1.25, % H2

6.4, 6.4, 5.3, 3.98, 4.02, % CH4

42.4, 46.0, 31.1, 34.3, 22.8, % CO

5.75, 6.35, 5.2, 6.58, 10.2]; % CO2

% Choix du gaz traité

% 1 : H2 2 : CH4 3 : CO 4 : CO2

i=1;

% Calcul des coordonnées x et y de C, H et L

xc=0;

yc=0;

xh=1/cos(pi/6)/2;

yh=1;

xl=1/cos(pi/6);

yl=0;

% Coordonnées des points C=0 H=0 L=0

xh0=xl/2.;

yh0=0;

xl0=xh/2;

yl0=yh/2;

xc0=xl*3/4;

yc0=yh/2;

% Calcul des coordonnées x et y des biomasses

x1=(1-c1)*cos(pi/6) + ((1-c1)*tan(pi/6) - h1/cos(pi/6))*sin(pi/6);

x2=(1-c2)*cos(pi/6) + ((1-c2)*tan(pi/6) - h2/cos(pi/6))*sin(pi/6);

x3=(1-c3)*cos(pi/6) + ((1-c3)*tan(pi/6) - h3/cos(pi/6))*sin(pi/6);

x4=(1-c4)*cos(pi/6) + ((1-c4)*tan(pi/6) - h4/cos(pi/6))*sin(pi/6);

x5=(1-c5)*cos(pi/6) + ((1-c5)*tan(pi/6) - h5/cos(pi/6))*sin(pi/6);

y1=h1;

y2=h2;

y3=h3;

y4=h4;

y5=h5;

% Calcul du plan de minimisation des moindres carrés

% GCT, GHT, GLT = gaz émis par la cellulose, l'hémicellulose, et la lignine théoriques

critopt=10000;

borne=[-5, 5, %H2

-10, 15, %CH4

-80, 100, %CO

-5, 20] %CO2

for GCT = borne(i,1):((borne(i,2)-borne(i,1))/1000):borne(i,2)

for GHT = borne(i,1):((borne(i,2)-borne(i,1))/1000):borne(i,2)

for GLT = borne(i,1):((borne(i,2)-borne(i,1))/1000):borne(i,2)

crit=sqrt((c1*GCT+h1*GHT+l1*GLT-gb(i,1))^2+(c2*GCT+h2*GHT+l2*GLT-gb(i,2))^2+(c3*GCT+h3*GHT+l3*GLT-gb(i,3))^2+(c4*GCT+h4*GHT+l4*GLT-gb(i,4))^2+(c5*GCT+h5*GHT+l5*GLT-gb(i,5))^2)/5;

if crit<critopt

critopt=crit;

GT=[GCT GHT GLT critopt];

end

end

end

end

%***** affichage ecran *****

[GT(1) GT(2) GT(3) GT(4)]

% Figures

figure

hold

text(xc,yc,0,'C')

text(xh,yh,0,'H')

```
text(xl,y1,0,'L')
```

```
% Tracé des lignes de C, de H et de L dans le plan de base et texte
```

```
plot3([xc0, xc],[yc0, yc],[0, 0], 'k','LineWidth',0.5);
```

```
plot3([xh0, xh],[yh0, yh],[0, 0], 'k','LineWidth',0.5);
```

```
plot3([xl0, xl],[yl0, yl],[0, 0], 'k','LineWidth',0.5);
```

```
plot3([xc, xh],[yc, yh],[0, 0], 'k','LineWidth',2);
```

```
plot3([xc, xl],[yc, yl],[0, 0], 'k','LineWidth',2);
```

```
plot3([xh, xl],[yh, yl],[0, 0], 'k','LineWidth',2);
```

```
text(xc0+0.03, yc0+0.02,0,'0')
```

```
text(xh0, yh0-0.05,0,'0')
```

```
text(xl0-0.1, yl0+0.02,0,'0')
```

```
% Tracé des points des 5 biomasses dans le plan de base
```

```
plot3(x1, y1, 0,'+k')
```

```
plot3(x2, y2, 0,'+k')
```

```
plot3(x3, y3, 0,'+k')
```

```
plot3(x4, y4, 0,'+k')
```

```
plot3(x5, y5, 0,'+k')
```

```
% Tracé 3D des gaz expérimentaux des cinq biomasses
```

```
plot3(x1, y1, gb(i,1),'.')
```

```
plot3(x2, y2, gb(i,2),'.')
```

```
plot3(x3, y3, gb(i,3),'.')
```

```
plot3(x4, y4, gb(i,4),'.')
```

```
plot3(x5, y5, gb(i,5),'.')
```

```
% Verticales des cinq biomasses
```

```
plot3([x1,x1],[y1,y1],[0,gb(i,1)],'b:')
```

```
plot3([x2,x2],[y2,y2],[0,gb(i,2)],'b:')
```

```
plot3([x3,x3],[y3,y3],[0,gb(i,3)],'b:')
```

```
plot3([x4,x4],[y4,y4],[0,gb(i,4)],'b:')
```

```
plot3([x5,x5],[y5,y5],[0,gb(i,5)],'b:')
```

```
%% Détermination de l'équation du plan des moindres carrés
```

```
% Construction de la matrice M
```

```
M=[xc,yc,GT(1),  
  xh,yh,GT(2),  
  xl,yl,GT(3)];
```

```
B=[-1,-1,-1];
```

```
B=B';
```

```
inc=inv(M)*B;
```

```
c=-1/inc(3);
```

```
a=inc(1)*c;
```

```
b=inc(2)*c;
```

```
% Coordonnées des points d'intersection du plan avec les verticales des 5 biomasses
```

```
z1=a*x1+b*y1+c
```

```
z2=a*x2+b*y2+c
```

```
z3=a*x3+b*y3+c
```

```
z4=a*x4+b*y4+c
```

```
z5=a*x5+b*y5+c
```

```
% Tracé des écarts "gaz exp - plan"
```

```
plot3([x1,x1],[y1,y1],[gb(i,1),z1],'b')
```

```
plot3([x2,x2],[y2,y2],[gb(i,2),z2],'b')
```

```
plot3([x3,x3],[y3,y3],[gb(i,3),z3],'b')
```

```
plot3([x4,x4],[y4,y4],[gb(i,4),z4],'b')
```

```
plot3([x5,x5],[y5,y5],[gb(i,5),z5],'b')
```

```
% Tracé des gaz expérimentaux des C, H et L théoriques
```

```
plot3(xc,yc,GT(1),'*r')
```

```
plot3(xh,yh,GT(2),'*r')
```



```
plot3(xl,yl,GT(3),'*r')
```

```
% Tracé du plan des moindres carrés
```

```
plot3([xc,xh],[yc,yh],[GT(1),GT(2)],'r-')
```

```
plot3([xh,xl],[yh,yl],[GT(2),GT(3)],'r-')
```

```
plot3([xl,xc],[yl,yc],[GT(3),GT(1)],'r-')
```

```
% Tracé des verticales à l'aplomb de C, de H et de L
```

```
plot3([xc,xc],[yc,yc],[0,GT(1)],'r')
```

```
plot3([xh,xh],[yh,yh],[0,GT(2)],'r')
```

```
plot3([xl,xl],[yl,yl],[0,GT(3)],'r')
```

ANNEXE 2

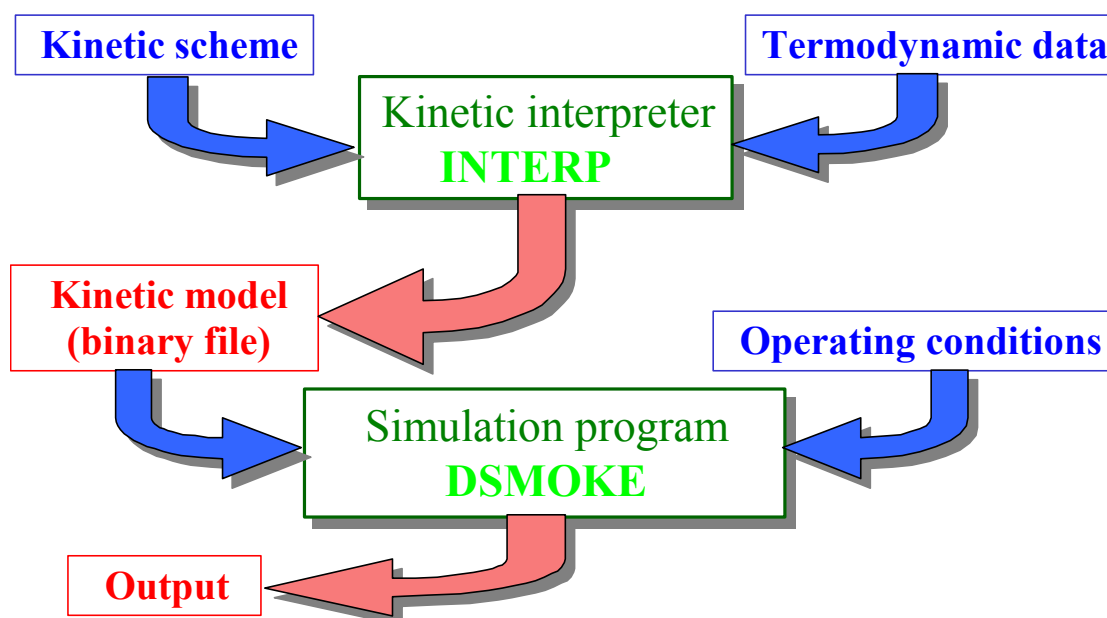
LOGICIEL DSMOKE

Nous utilisons le logiciel D-Smoke pour simuler les réactions homogènes de reformage des gaz de pyrolyse.

Ce logiciel permet de simuler les réactions chimiques se déroulant dans plusieurs types de réacteurs, en série ou en parallèle, qui peuvent être couplés à des mélangeurs et des séparateurs. Le logiciel comprend deux niveaux principaux :

- un niveau qui regroupe les propriétés thermodynamiques des espèces ainsi que le schéma cinétique mis en jeu. Cette partie permet de réaliser le modèle cinétique.
- un niveau qui regroupe le modèle cinétique ainsi que les conditions opératoires.

La figure qui suit présente un schéma du logiciel Dsmoke.



Le modèle cinétique, développé par Ranzi/Faravelli intègre 150 espèces, dont de nombreux hydrocarbures lourds (hydrocarbures polycycliques aromatiques ou HPA) et plus de 3000 réactions chimiques [Faravelli98, Ranzi97].

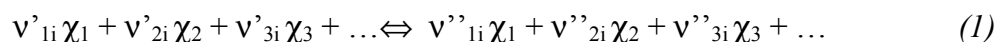
Il a été validé :

- par comparaison avec des résultats expérimentaux d'un spectre de procédés très large incluant la combustion, la pyrolyse oxydante, et le vapo-craquage de mélanges d'alcanes ;

- et ce dans des configurations ne faisant pas intervenir les mécanismes de transport-diffusion (réacteurs piston et bien mélangés, réacteurs batch et tubes à choc, machines à compression rapides et moteurs à combustion interne).

Dans cette annexe, nous présenterons seulement quelques caractéristiques générales du modèle cinétique.

Les réactions sont toutes élémentaires, réversibles (réactions directes et réactions inverses), et de type (dans le cas de la réaction i) :



où v'_{ji} et v''_{ji} sont les coefficients stœchiométriques de l'espèce j dans la réaction i. χ_j est le réactif ou le produit.

La vitesse de la réaction directe est calculée selon :

$$q_{i_{\text{forward}}} = k_{fi} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{v'_{ji}} \quad (2)$$

où $[X_j]$ est la concentration de l'espèce j (mol.cm^{-3}) ; v'_{ji} est ≥ 0 ; k_{fi} est la constante de vitesse de la réaction i dans le sens direct ; nbgaz = nombre total d'espèces prises en compte dans le schéma chimique.

La vitesse de la réaction inverse est calculée selon :

$$q_{i_{\text{reverse}}} = k_{ri} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{v''_{ji}} \quad (3)$$

où $[X_j]$ est la concentration de l'espèce j ; v''_{ji} est ≥ 0 ; k_{ri} est le constante de vitesse de la réaction i dans le sens inverse.

Une réaction réversible i a donc une vitesse de production globale de :

$$q_i = k_{fi} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{v'_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{nbgaz} [X_j]^{v''_{ji}} \quad (4)$$

La quantité produite par chaque réaction i de chaque espèce j est :

$$q_i \cdot v_{ji} \quad \text{mole.cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \quad (5)$$

où $v_{ji} = v''_{ji} - v'_{ji}$

En ce qui concerne une espèce j , l'ensemble des réactions produit :

$$\omega_j = \sum_{i=1}^{nbrea} v_{ji} q_i \quad \omega_j \text{ est en mole.cm}^{-3}.\text{s}^{-1} \quad (6)$$

avec nbrea = nombre total de réactions du schéma chimique.

En ce qui concerne la cinétique des réactions, la constante cinétique pour le sens direct de chacune des réactions « i » est calculée selon :

$$k_{fi} = A_i \cdot T^{\beta_i} \cdot \exp(-E_{ai}/RT) \quad (7)$$

avec les coefficients A_i , β_i et E_{ai} donnés dans le schéma chimique.

En ce qui concerne les calculs des paramètres cinétiques pour le sens inverse des réactions, les coefficients « a_{ij} », qui sont des coefficients de la table de JANAF pour chaque espèce « j », permettent de calculer les enthalpies et entropies de chaque espèce à la température de la réaction selon :

$$\frac{H_j^0}{RT} = a_{1j} + \frac{a_{2j}}{2} T + \frac{a_{3j}}{3} T^2 + \frac{a_{4j}}{4} T^3 + \frac{a_{5j}}{5} T^4 + \frac{a_{6j}}{T} \quad (8)$$

$$\frac{S_j^0}{R} = a_{1j} \ln T + a_{2j} T + \frac{a_{3j}}{2} T^2 + \frac{a_{4j}}{3} T^3 + \frac{a_{5j}}{4} T^4 + a_{7j} \quad (9)$$

Chaque réaction du mécanisme chimique étant réversible, il existe une constante de vitesse pour chaque réaction « i » dans le sens inverse qui est calculée selon :

$$k_{ri} = \frac{k_{fi}}{K_{c_i}} \quad (10)$$

$$\text{avec : } K_{c_i} = K_{p_i} \left(\frac{P_{atmchem}}{RT} \right)^{\sum_{j=1}^{nbgaz} v_{ji}} \quad (11)$$

$$\text{et : } K_{p_i} = \exp \left(\frac{\Delta S_i^0}{R} - \frac{\Delta H_i^0}{RT} \right) \quad (12)$$

Les ΔS^0 et ΔH^0 pour la réaction i sont définis à partir des entropies et enthalpies molaires de chaque espèce j selon :

$$\frac{\Delta H_i^0}{RT} = \sum_{j=1}^{nbgaz} v_{ji} \frac{H_j^0}{RT} \quad (13)$$

$$\frac{\Delta S_i^0}{R} = \sum_{j=1}^{nbgaz} \nu_{ji} \frac{S_j^0}{R} \quad (14)$$

A la suite de ces calculs, les constantes de vitesse de chaque réaction dans les sens direct et inverse sont connues.